ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



48. BAND HEFT 5/6 APRIL 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

L. Giulotto und *P. Caldirola*, Resonanz- und Isotopieeffekt im RAMAN-Spektrum. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 41.)

K. Clusius, Wird die Schmelzschärfe durch die Isotopie beeinflußt? Die Tripelpunktsdrucke der Gase *GO*, *A*, N_2O, *CHI*, und *HBr*. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 6. 3. 41.)

F. Frey, Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 3. 41.)

B. Baule, Über die Ausbreitung einer thermischen Störung. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 3. 41.)

Heinz Dunken, *Fritz Judenberg* und *K. Lothar Wolf*, Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 3. 41.)

A. Smits, Die retrograde Umwandlung. III. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 3. 41.)

K. Heß, *H. Kiessig* und *J. Gundermann*, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Cellulose. (Mit 16 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 3. 41.)

Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. II[1]).

Die Rolle der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$.

Von

Max Bodenstein.

Nach Versuchen von Ludwig Freiherrn von Müffling, Alfred Sommer und Suren Khodschaian.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 41.)

Ritchie und Norrish haben angegeben, daß in sauerstofffreien Gasen die Geschwindigkeit der photochemischen Chlorwasserstoffbildung proportional der Quadratwurzel aus der Intensität des absorbierten Lichts sei, und daß die Reaktion durch Chlorwasserstoff gehemmt werde, in voller Analogie zur Bromwasserstoffbildung, nur daß die Hemmung durch Chlorwasserstoff sehr viel stärker sei. Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß beide Behauptungen irrig sind. Chlorwasserstoff hemmt nicht, und die Geschwindigkeit ist streng proportional der ersten Potenz der Lichtintensität. Die Beobachtungen von Ritchie und Norrish über die Proportionalität mit der Quadratwurzel der Lichtintensität beruhen, wie rechnerisch gezeigt wird, auf einer verkehrten Methode der Lichtschwächung, die der hemmenden Wirkung des Chlorwasserstoffes nach dem Ergebnis von Versuchen auf dem Eindringen hemmender Substanzen aus gefetteten Hähnen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ — die die Hemmung durch Chlorwasserstoff bewirken sollte — wird im Vergleich zu der $H + Cl_2 = HCl + H$ gemessen durch Verwendung von p-Wasserstoff. Dessen p-Gehalt nimmt durch die erste Reaktion ab, weil diese normale H_2-Molekeln produziert. Das Verhältnis beider Reaktionen ist bei 30° C 1:249, bei 100° 1:114, bei 198° 1:57. Die erstere ist also bei Zimmertemperatur verschwindend gering.

Es werden weitere Abhandlungen angekündigt über die Kettenabbrüche bei sauerstoffhaltigen Gasen, über die absolute Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen und über eine einheitliche Darstellung der einander bisher so widersprechenden Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien.

Vor einigen Jahren haben Ritchie und Norrish[2]) eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, die für die Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff neue, den bisherigen vielfach widersprechende Beobachtungen brachten und

---

[1]) Abhandlung I dieser Reihe: Max Bodenstein und Erwin Winter, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1936** I. [2]) M. Ritchie und R. G. N. Norrish, Proc. Roy. Soc. London A **140** (1933) 99, 112, 713.

zu ihrer Deutung einen wesentlich abgeänderten Reaktionsmechanismus entwickelten. Der war durch einige bis dahin teils nie in Erwägung gezogene, teils aus bestimmten Gründen abgelehnte Umsetzungen charakterisiert. Von diesen sollte der Vorgang

$$H + HCl = H_2 + Cl$$

für die beobachtete erhebliche Hemmung der Umsetzung durch Chlorwasserstoff verantwortlich sein, indem er dem zu Chlorwasserstoff führenden

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

Konkurrenz machte, ganz analog den entsprechenden Verhältnissen beim Bromwasserstoff, nur mit dem Unterschied, daß dieser hemmende Vorgang hier viel stärker auftreten sollte. Eine weitere Analogie zum Mechanismus der Bromwasserstoffbildung sollte der Kettenabbruch durch

$$Cl + Cl = Cl_2$$

bilden (übrigens ohne Dreierstoß!), der in sauerstofffreien Gasen ausschließlich stattfinden sollte, während in sauerstoffhaltigen an seine Stelle eine Reihe von Umsetzungen von H mit $H_2 + O_2$, mit $HCl + O_2$ und mit O_2 allein treten sollten, die in dem mitgeteilten Schema allerdings alle nur bis zu den auch nicht stabilen Endprodukten OH, ClO und HO_2 durchgerechnet worden waren.

Von diesen Reaktionen erschienen die beiden oben ausgeschriebenen höchst unwahrscheinlich. Kettenabbruch durch Rekombination der Chloratome müßte zu einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Quadratwurzel aus der Intensität des absorbierten Lichtes führen. Eine solche leiteten die Autoren aus ihren Messungen ab, und sie zitierten als ältere analoge Beobachtung eine Notiz von Chapman und Gibbs, die 1931 in Nature[1]) erschienen, aber niemals durch eine ausführliche Mitteilung erhärtet worden war. Demgegenüber war aber mehrfach in einwandfrei erscheinenden Versuchen eine direkte Proportionalität zwischen $d[HCl]/dt$ und $I_{abs.}$ nachgewiesen worden[2]), ferner basierten alle bis dahin mitgeteilten Berechnungen der Beobachtungen auf dieser Beziehung, und schließlich ist in der, allerdings erst nach den Mitteilungen von Ritchie und Norrish erschienenen ersten Abhandlung dieser Reihe zahlen-

[1]) D. L. Chapman und F. B. Gibbs, Nature **127** (1931) 584. [2]) Z. B. G. Kornfeld und H. Müller, Z. physik. Chem. **117** (1925) 251. A. L. Marshall, J. physic. Chem. **33** (1929) 955. Max Bodenstein und Walter Unger, Z. physik. Chem. (B) **4** (1931) 253.

mäßig nachgewiesen worden, daß, selbst bei äußerst geringem Akkomodationskoeffizienten der Wand für das Festhalten der Chloratome, die Konzentration derselben im Gasraum immer noch viel zu klein bleibt, als daß eine Rekombination im Gasraum neben ihrer Aufnahme durch die Wand überhaupt in Betracht käme.

Die Realität eines Kettenabbruches durch Rekombination der Chloratome war daher äußerst unwahrscheinlich. Genau so stand es mit der Chlorwasserstoff verbrauchenden Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$. Für diese war schon vor längerer Zeit von POLANYI[1]) gezeigt worden, daß sie sich bei Kettenabbruch durch einen Verbrauch der H-Atome, d. h. bei sauerstoffhaltigen Gasen, auch wenn sie tatsächlich stattfindet, nicht bemerkbar machen kann, weil die sie berücksichtigenden Glieder in der Rechnung sich wegheben. In sauerstofffreien Gasen hätten sie sich bemerkbar machen müssen durch eine Störung der einfachen Gesetzmäßigkeit, wie sie außer in vielen anderen Fällen in den sehr sauberen Versuchen von WINTER[2]) beobachtet worden war. Auch gegen das Auftreten dieser Reaktion bestanden daher gewichtige Bedenken. Daß schließlich die von den Verfassern angenommenen Reaktionen der H-Atome, die die Ketten abbrechen sollen, mit früheren Beobachtungen und Annahmen nicht übereinstimmten, sprach nicht so unbedingt gegen ihre Realität, da eine vollständige Durchrechnung derselben bis zu stabilen Endprodukten noch ausstand, und da ferner bei der großen Mannigfaltigkeit der Vorgänge beim Kettenabbruch durch H und O_2 über sie noch keine vollkommene Klarheit herrschte.

Teils um diese letztere Frage zu klären, zunächst aber, um die Frage nach dem hemmenden Einfluß des Chlorwasserstoffes und seiner Deutung durch die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ zu beantworten, und um das Irrige der Annahme eines Kettenabbruches durch Rekombination der Chloratome nachzuweisen, haben wir eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen. Einige von ihnen sind seit längerer Zeit fertiggestellt und hätten längst publiziert werden können. Es schien aber zweckmäßig, den Abschluß des ganzen Programms abzuwarten. Diese Erwartung hat sich als berechtigt erwiesen. Das Ergebnis der Arbeiten ist so nicht nur die Klärung der obigen drei Fragen geworden, sondern

[1]) A. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33** (1927) 554.
[2]) Abhandlung I dieser Reihe, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1936** I.

darüber hinaus eine sichere Feststellung der Geschwindigkeitskonstanten aller Teilreaktionen und eine Deutung der Widersprüche, die in den Untersuchungen der verschiedenen Institute geblieben waren. Bis auf verschwindende Ausnahmen lassen sich alle durch das gleiche Schema beschreiben, und zwar, soweit Messungsdaten vorhanden sind, mit zahlenmäßiger Übereinstimmung.

Darüber soll in den folgenden vier Abhandlungen berichtet werden, von denen die vorliegende die Rolle der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ behandelt, die nächste die Kettenabbrüche bei sauerstoffhaltigen Gasen, eine weitere die Absolutwerte der vorkommenden Geschwindigkeitskonstanten und die letzte schließlich die Berechnung der Untersuchungen der verschiedenen Schulen unter einheitlichem Gesichtspunkt.

Was zunächst die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ in sauerstoffreien Gasen anlangt, so haben wir einmal mit allen denkbaren Vorsichtsmaßnahmen geprüft, ob wirklich die mit ihr notwendigerweise verbundene Hemmung durch Chlorwasserstoff auftritt, wobei gleichzeitig die Frage des Kettenabbruches durch Rekombination der Chloratome untersucht wurde, und andererseits haben wir eine direkte Messung ihrer Geschwindigkeit ausgeführt, indem wir einen an der p-Form reichen Wasserstoff reagieren ließen, bei dem das Verhältnis $p : o$ durch die Bildung von normaler o-p-Mischung bei der in Frage stehenden Reaktion abnahm. Über beide Arbeiten soll hier berichtet werden.

1. Die Angaben von Ritchie und Norrish über die Hemmung durch Chlorwasserstoff und den Kettenabbruch durch Rekombination der Chloratome in sauerstofffreien Gasen.

Bearbeitet von Ludwig Freiherrn von Müffling [1]).

Herstellung der Gase und Apparatur.

Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 33%iger Kalilauge zwischen Nickelelektroden hergestellt. Nach einer ersten Reinigung in konzentrierter Schwefelsäure strich er über erhitzten Palladiumasbest, dann wieder durch konzentrierte Schwefelsäure und wurde schließlich mittels Diffusion durch eine elektrisch geheizte Palladiumkapillare in die Apparatur eingelassen.

---

[1]) Diss. Freiherr von Müffling. Berlin 1936.

Chlor entstammte einer Bombe und wurde nach Waschen in konzentrierter Schwefelsäure in eine Falle kondensiert. Nach gründlichem Auskochen wurde mehrmals von -78° nach -90° destilliert, jedesmal unter Verwerfen von Vor- und Nachlauf; schließlich in eine Spiralwaschflasche, in der bei -78° mehrere Wochen lang der über Palladiumasbest gereinigte Wasserstoff durch das flüssige Chlor geleitet wurde; anschließend wurde das Chlor von hier in eine weitere Falle destilliert, wieder unter Verwerfen von Vor- und Nachlauf; dann wurde mit flüssiger Luft ausgefroren und die Falle auf Hochvakuum ausgepumpt, um etwa noch vorhandenen Wasserstoff zu entfernen; geringe, in dem Chlor jetzt noch eingeschlossene H_2-Mengen störten für unsere Zwecke nicht. Das so gereinigte Chlor wurde bei -78° aufbewahrt. Drei verschiedene, auf die gleiche Art hergestellte Chlorproben gaben vergleichbare Ergebnisse.

Salzsäure wurde bei diesen Versuchen im Reaktionsraum selbst durch Belichten erzeugt und nicht von außen zugesetzt, um die Möglichkeiten zur Einbringung von Verunreinigungen auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Die Reaktion wurde ausgeführt in einem zylindrischen Quarzgefäß von 7·5 cm Durchmesser und 14·3 cm Länge, das mit planparallelen Fenstern versehen war. Das Reaktionsgefäß war unmittelbar verbunden mit einem Quarzspiralmanometer und einer Kreisleitung, die eine sehr kleine Ausfrierfalle und eine Zirkulationspumpe nach LIVINGSTONE[1]) enthielt. Diese wurde betrieben durch einen von außen elektromagnetisch bewegten, in Glas eingeschmolzenen Eisenkern, und zwar ständig während der ganzen Versuchsdauer. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde nach der Belichtung die Ausfrierfalle mit flüssiger Luft gekühlt, wobei die Pumpe ein sehr schnelles Ausfrieren von Cl_2 und HCl bewirkte.

Der Eintritt der Gase erfolgte durch Glasventile, die Verbindung von Glas und Quarz wurde durch Quarz-Glas-Übergangsstücke hergestellt, so daß die eintretenden Gase nirgends Gelegenheit hatten, mit Hahnfett, Siegellack oder ähnlichen Dichtungsmitteln in Berührung zu kommen.

Als Lichtquelle diente eine kleine Birne von 7·5 Volt und 6 Watt, die von einer Akkumulatorenbatterie von etwa 40 A-Stunden Kapazität gespeist wurde und eine über viele Stunden hinweg praktisch

---

[1]) R. LIVINGSTONE, J. physic. Chem. **33** (1929) 955.

völlig konstante Intensität ausstrahlte. Das Licht wurde mittels eines Kondensors annähernd parallel gerichtet und durch ein Schottsches Blauglas „BG 2" von 2 mm Dicke und durch eine gesättigte Kupfersulfatlösung in 5 cm dicker Schicht filtriert. Der so ausgesonderte Frequenzbereich im Blau gab bei Messungen mit der Thermosäule für Chlor einen mittleren Extinktionskoeffizienten von

$$\alpha = 0{\cdot}0808,$$

was nach der von v. HALBAN und SIEDENTOPF[1]) angegebenen Extinktionskurve von Chlor für den Schwerpunkt der Strahlung etwa $\lambda = 4300$ Å ergibt — viel langwelliger als der Durchlässigkeit von BG 2 entspricht, weil das Licht der Lampe, insbesondere nach dem Durchgang durch die Glaslinsen, sehr arm an Kurzwelligem ist.

Hinter das Reaktionsgefäß wurde eine Photozelle gebracht, die, verbunden mit einem Spiegelgalvanometer, gestattete, einmal die Konstanz der Lichtintensität zu kontrollieren und zweitens den Verlauf der Reaktion optisch zu verfolgen. Nach anfänglichen Versuchen mit gasgefüllten Alkalimetallzellen bewährte sich eine Kupferoxydulsperrschichtzelle nach SCHOTTKY von Siemens & Halske, die eine außerordentlich konstante Nullpunktslage hatte und auch in dem zur Verwendung kommenden Spektralbereich eine ausreichende Empfindlichkeit aufwies.

Die Messung des Absolutwertes der Lichtintensität erfolgte mit einer MOLLschen Thermosäule, die mit einer Kohlenfadenlampe vom Bureau of Standards geeicht war. Es ergab sich für das in das Reaktionsgefäß einfallende Licht unter Berücksichtigung des Reflexionsverlustes an der Gefäßrückwand der Wert:

$$I_0 = 4{\cdot}8 \cdot 10^2 \cdot \text{erg} \cdot \text{sec}^{-1} = 1{\cdot}0 \cdot 10^{14} \text{ Quanten} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Ergebnis der Messungen.

Die Messung des Reaktionsverlaufes erfolgte also nach zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Methoden. Einmal wurde ab und zu die Belichtung unterbrochen, Chlor und Chlorwasserstoff in der in den Reaktionsraum eingeschalteten Ausfrierfalle mit flüssiger Luft ausgefroren und der Druck des verbleibenden Wasserstoffes nach Kompensation im Quarzspiralmanometer am Quecksilbermanometer abgelesen, so daß die Abnahme des Wasserstoffdruckes das Maß für den Fortschritt der Umsetzung bildete. Daneben wurde auch die von

[1]) H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physik. Chem. **103** (1922) 71.

Ritchie und Norrish verwendete optische Methode benutzt. Aus der für die Photozelle ermittelten Eichkurve (Abb. 1) wurde der Chlordruck abgelesen, der jeweils dem aus dem Ausschlag berechneten Wert von log Sk_0/Sk zugehörte, so daß also jetzt die Abnahme des Chlordruckes den Reaktionsverlauf anzeigte. Die Druckablesung am Quecksilbermanometer hatte eine Genauigkeitsgrenze von etwa 0·2 mm, während die optische Methode infolge der geringen Lichtintensität nur auf etwa 1% genau war; die auf diese Weise unabhängig voneinander bestimmten Werte stimmten stets innerhalb dieser Fehlergrenzen überein. Die Zusammenstellung einiger Versuchsdaten hierfür zeigt Tabelle 1.

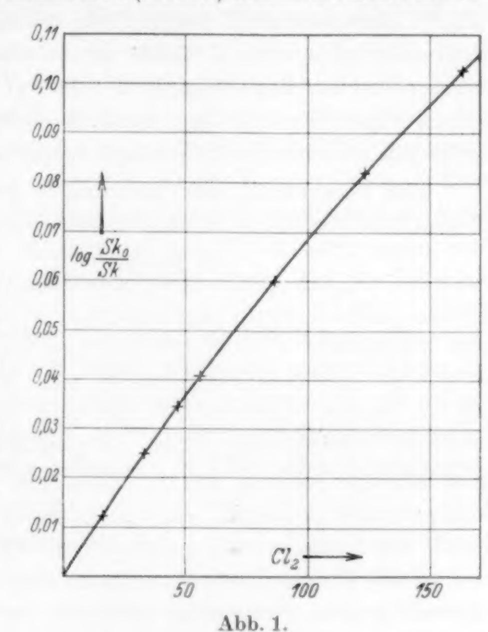


Abb. 1.
Abhängigkeit der Absorption vom Chlordruck.

Tabelle 1.

Versuch	Ausfriermethode			Optische Methode			
	t	H_2	Cl_2	Sk	Sk_0	log Sk_0/Sk	Cl_2
15	0	73·2	71·4	755	849	0·0510	71·5
	3	60·8	59·0	764	844	0·0433	59·5
	8	49·4	47·6	775	841	0·0354	47·5
	20	38·5	36·7	784	836	0·0280	37·0
16	0	128·6	127·8	679	825	0·0846	128·0
	3	105·5	104·7	693	817	0·0715	104·5
	8	78·6	77·8	711	808	0·0558	79·0
	20	62·2	61·4	722	801	0·0450	62·0
17	0	90·9	88·6	706	813	0·0612	87·5
	5	72·6	70·3	713	801	0·0507	71·0
	10	58·4	56·1	728	800	0·0410	56·0
	15	48·0	45·7	737	799	0·0350	46·5
17a	0	86·2	87·0	698	802	0·0605	86·5
	5	81·6	82·4	699	799	0·0580	82·5
	15	70·4	71·2	706	793	0·0510	71·5

Die Versuche wurden mit etwa stöchiometrischen Gemischen von H_2 und Cl_2 ausgeführt bei Gesamtdrucken von 150 bis 300 mm *Hg*. Chlorwasserstoff wurde, wie schon erwähnt, nicht von außen zugesetzt; gelegentlich wurde der bei einem Versuch gebildete Chlorwasserstoff im Reaktionsgefäß gelassen und Chlor und Wasserstoff frisch zugefüllt, um den Einfluß einer vor Beginn vorhandenen größeren Chlorwasserstoffmenge zu prüfen.

Die Berechnung der Messungen geschah nach der in unseren früheren Arbeiten mit sauerstofffreien Gasen benutzten Gleichung

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot I_{\text{abs.}} \cdot [H_2].$$

Es wurde von Punkt zu Punkt mit endlichen Umsätzen und mittleren Konzentrationen gerechnet, wobei die absorbierte Energie in Bruchteilen der eintretenden ausgedrückt und der Wert von $I_{\text{abs.}}/I_0$ aus dem mittleren Chlordruck nach dem Beerschen Gesetz mit $\alpha = 0{\cdot}0808$ berechnet wurde und t in Sekunden gerechnet wurde. Es ist also

$$k = \frac{\Delta(HCl)}{\Delta t \cdot [H_{2\,m}] \cdot (I_{\text{abs.}}/I_0)_m}.$$

Nach einigen Vorversuchen ergab eine Reihe von Messungen die Tabelle 2. Sie wurden mit praktisch äquivalenten Mengen von Chlor und Wasserstoff (p bis 128 mm) angesetzt, jedesmal in drei Perioden von 3 bis 14 Minuten bis etwa 50% Umsetzung geführt und ergaben jedesmal für diese drei Perioden die k-Werte.

Tabelle 2.

Versuch 15.					Versuch 16.				
t	H_2	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$	t	H_2	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	73·2	71·4	0		0	128·6	127·8	0	
3	60·8	59·0	24·8	99	3	105·5	104·4	46·2	67
6	49·4	47·6	46·6	76	6	78·6	77·8	100·0	73
20	38·5	36·7	69·4	43	20	62·2	61·4	132·8	31
Versuch 17.					Versuch 18.				
0	90·9	88·6	0		0	88·5	88·3	0	
5	72·6	70·3	36·6	63	10	67·8	67·6	41·2	83
10	58·4	56·1	65·0	75	16	55·4	55·2	66·2	98
15	48·0	45·7	85·8	80	30	45·9	45·7	85·2	73
Versuch 19.					Versuch 20.				
0	75·6	76·0	0.		0	97·4	97·0	0	
5	55·4	55·8	40·4	104	5	66·4	66·0	62·0	107
10	44·2	44·6	62·8	97	10	51·1	50·7	92·6	105
15	38·6	39·0	74·0	69	15	42·7	42·3	109·4	84

Von einer Konstanz der „Konstanten“ k kann, wie man sieht, nicht die Rede sein; ebensowenig aber auch von einem kontinuierlichen Abfall mit wachsender HCl-Konzentration. Die Werte schwanken sehr stark nach oben und unten; in jedem Versuch zeigt sich ein anderer Gang; bei Versuch 17 steigt k sogar bis zum Ende der Reaktion an; manchmal liegt in der Mitte ein Maximum; bei einigen Versuchen (19, 20) bleibt k zuerst verhältnismäßig konstant, um dann schnell abzufallen; auch von einem Versuch zum andern schwanken die Werte beträchtlich. Die Gase entstammten ein und demselben Vorrat, und das Eindringen von Verunreinigungen war völlig vermieden. Es blieb nur die Annahme übrig, daß die Schwankungen auf dem Zustand der Wand beruhten, deren Einfluß auf die Reaktion durch die Versuche von TRIFONOFF[1]), v. BOGDANDY und POLANYI[2]) u. a. erwiesen ist. Der Kettenabbruch erfolgt bei Gasen des Reinheitsgrades, wie sie hier zur Verwendung kamen — die maximale Quantenausbeute betrug bei dieser Chlorprobe $1{\cdot}5 \cdot 10^5$ — praktisch ausschließlich an der Wand[3]); eine geringe Veränderung des Zustandes der Wand kann daher die Reaktion entscheidend beeinflussen. Daher wurde in der folgenden Versuchsserie die Wand verschiedenen Vorbehandlungen unterworfen und die Wirkung auf den Reaktionsverlauf verfolgt. Diese Vorbehandlung bestand einmal in Ausheizen des Reaktionsgefäßes im Vakuum, andererseits in längerem Stehenlassen mit dem abreagierten Versuchsgemisch, also vorwiegend HCl, und in ähnlichen Maßnahmen.

Diese Versuche sollen ausführlich mitgeteilt werden in Tabelle 3. Die Überschriften geben die Versuchsnummer, Vorgeschichte und, um nicht eine besondere Säule für H_2 zu brauchen, die Differenz H_2-Cl_2. Alle Drucke sind Millimeter Quecksilber bei der Versuchstemperatur. Die Zeiten sind Minuten, doch ist k wie vorher mit t in Sekunden gerechnet.

Diese Messungen zeigen, daß auch hier die von RITCHIE und NORRISH beobachtete Hemmung durch HCl, die beim Ablauf jeder Reaktion in Anbetracht des weitgehenden Umsatzes (bis zu 85%) und des bis auf 10:1 ansteigenden Verhältnisses von $[HCl]/[Cl_2]$ eine sehr starke Abnahme der Werte von k hervorrufen müßte, nicht auftritt; auch bei den Versuchen, bei denen von Anfang an ein Über-

1) R. TRIFONOFF, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 195; **6** (1929) 118.

2) ST. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33** (1927) 554.

3) MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1936** I.

Tabelle 3.

Versuch 26
(Gefäß stark ausgeheizt)
$H_2 - Cl_2 = 0{\cdot}6$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	99·0	0	
1	89·0	20·0	128
3	72·0	54·0	145
5	60·0	78·0	150
10	43·5	111·0	131
15	34·2	129·6	127

Versuch 27
(direkt nach 26 ohne Ausheizen)
$H_2 - Cl_2 = 1{\cdot}3$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·9	0	
5	53·9	96·0	177
10	37·4	129·0	169
15	28·2	147·7	176

Versuch 28
(nach eintägigem Stehen mit HCl)
$H_2 - Cl_2 = 1{\cdot}7$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·6	1·0	
1	86·1	32·0	205
3	64·1	76·0	217
5	50·1	104·4	233
10	34·3	135·6	187
15	25·1	154·0	213

Versuch 29
(nach 28 16stündiges Stehen mit HCl)
$H_2 - Cl_2 = 0{\cdot}1$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·8	1·0	
1	85·8	33·0	205
3	65·8	73·0	194
5	51·8	101·0	216
10	34·8	135·0	191
15	26·8	151·0	173

Versuch 30
(direkt nach 29)
$H_2 - Cl_2 = -27{\cdot}6$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	100·7	12·1	
1	88·7	36·1	216
3	71·8	69·9	224
5	61·2	91·0	223
10	47·3	118·7	205
15	41·3	130·7	171

Versuch 31
(nach 30 120stündiges Stehen mit HCl)
$H_2 - Cl_2 = 3{\cdot}1$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	97·9	1·0	
1	89·9	17·0	103
3	75·9	45·0	113
5	65·9	65·0	108
10	51·5	93·8	88
15	38·9	119·0	125

Versuch 32
(nach 31 weitere 24 Stunden mit HCl)
$H_2 - Cl_2 = 1{\cdot}9$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	98·0	2·0	
1	88·0	22·0	127
3	75·5	47·0	100
5	64·5	69·0	117
10	46·0	106·0	123
15	35·8	126·4	119

Versuch 33
(nach 32 8 Stunden ausgepumpt, nicht ausgeheizt)
$H_2 - Cl_2 = -0{\cdot}5$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	99·5	0	
1	80·5	38·0	265
3	57·5	84·0	268
5	44·5	110·0	271
10	29·5	140·0	235
15	22·5	154·0	220

Versuch 34
(kurz nach 33)
$H_2 - Cl_2 = -1{\cdot}4$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	103·0	20·3	
1	88·0	50·3	195
3	65·5	95 3	220
5	52·5	121·3	211
10	35·0	156·3	200
15	27·0	172·3	184

Versuch 35
(HCl von Versuch 34 im Reaktionsgefäß gelassen)
$H_2 - Cl_2 = 0{\cdot}5$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	97·6	172·3	
1	85·6	196·3	171
3	70·6	226·3	144
5	60·6	246·3	134
10	46·6	274·3	111
15	36·6	294·3	128

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch 36

(Gefäß war mit Luft gefüllt, danach 10 Stunden ausgepumpt)

$H_2 - Cl_2 = 3·5$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	100·0	0	
1	94·0	12·0	70
3	87·6	26·8	40
5	82·0	36·0	35
10	70·0	60·0	44
15	62·5	75·0	36

Versuch 37

(nach 36 12 Stunden gepumpt ohne Heizen)

$H_2 - Cl_2 = 0·9$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·1	0	
1	80·6	41·0	283
3	57·6	87·0	269
5	45·6	111·0	240
10	30·6	141·0	215
15	23·6	155·0	191

Versuch 38

(nach 37 4 Tage mit HCl stehen lassen)

$H_2 - Cl_2 = 1·7$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	100·7	1·0	
1	91·7	19·0	116
3	79·2	44·0	99
5	68·2	65·0	108
10	52·7	96·0	94
15	41·2	119·0	110

Versuch 39

(nach 38 2 Stunden gepumpt ohne Heizen)

$H_2 - Cl_2 = 0·7$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	150·0	0	
6 1/4	102·0	96·0	62
7 1/4	95·0	110·0	89
9 1/4	85·5	129·0	71
11 1/4	79·0	142·0	58
16 1/4	64·0	172·0	69
21 1/4	54·0	192·0	65

Versuch 40

(HCl von 39 im Reaktionsgefäß gelassen)

$H_2 - Cl_2 = 2·4$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	98·7	192·0	
1	96·7	196·0	26
3	90·7	208·0	42
5	83·7	222·0	56
10	73·7	242·0	38
15	63·7	262·0	49

Versuch 41

(Gefäß ausgeheizt)

$H_2 - Cl_2 = -0·3$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·3	0	
1	84·8	33·0	226
3	62·8	77·0	231
5	50·8	101·0	195
10	33·8	135·0	195
15	26·3	150·0	180

Versuch 42

(Gefäß 4 Tage evakuiert stehen lassen)

$H_2 - Cl_2 = 0·9$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	149·1	0	273
1 1/3	103·1	92·0	305
2 1/3	81·1	136·0	260
4 1/3	58·6	181·0	227
6 1/3	47·1	204·0	223
12 1/3	31·1	236·0	246
16 1/3	22·6	259·0	

Versuch 43

(Cl_2 und HCl vom Ende des vorigen Versuches einige Zeit stehen lassen, dann frisch zugefüllt)

$H_2 - Cl_2 = -5·0$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	106·0	259·0	60
1	101·1	269·0	113
3	85·5	300·0	109
5	74·5	322·0	102
10	57·0	357·0	88
15	47·5	376·0	

schuß von HCl vorhanden ist, zeigt sich keine über den gewöhnlichen Bereich der Schwankungen von k hinausgehende Beeinflussung. Zwar ist die Konstanz von k innerhalb der einzelnen Versuche auch jetzt noch nicht sehr befriedigend, aber es zeigen sich bei den meisten nur mehr oder weniger starke Schwankungen um einen Mittelwert. Bei den Versuchen, vor denen das Reaktionsgefäß ausgeheizt oder sehr lange ausgepumpt wurde, zeigt sich ein deutlicher Abfall der k-Werte (33, 34, 37, 41). Ließ man das Reaktionsgefäß mehrere Tage mit HCl stehen, so war die Reaktionsgeschwindigkeit stark gesunken; dies ließ sich auch durch kurzes Auspumpen nicht beseitigen; die Konstanz von k war in diesen Versuchen am befriedigendsten (31, 32, 38, 39). Durch langes Auspumpen oder durch Ausheizen des Reaktionsgefäßes ließ sich der alte Wert von k wieder erreichen. Um zu zeigen, daß nicht bei dem mehrtägigen Stehen des Reaktionsgefäßes mit einigen 100 mm HCl durch irgendeine Undichtigkeit Spuren von Luft eindiffundiert sind, wodurch man nun eine Hemmung durch Sauerstoff bekommen hätte, wurde das Reaktionsgefäß einmal 4 Tage lang völlig evakuiert stehen gelassen; der hierauf ohne weitere Vorbereitung ausgeführte Versuch 42 zeigt eine Reaktionsgeschwindigkeit, die zu den höchsten überhaupt beobachteten gehört; die maximale Quantenausbeute betrug in diesem Versuch $7 \cdot 10^5$. Vor Versuch 36 war das Reaktionsgefäß einige Zeit mit Luft gefüllt und wurde dann 10 Stunden lang auf Hochvakuum ausgepumpt; die Reaktionsgeschwindigkeit hat trotzdem einen auffallend niedrigen Wert; erst als nach diesem Versuch nochmals gründlich ausgepumpt wurde, stieg k wieder zu normaler Höhe an; dies ist vielleicht bemerkenswert im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Ritchie und Norrish ihre Reaktionen durch Zugabe von Sauerstoff zum Stillstand gebracht haben, also zwischen je zwei Messungen ihre Wand mit Sauerstoff bzw. dessen Reaktionsprodukten beladen haben.

So wenig die Ergebnisse mit den Angaben von Ritchie und Norrish verträglich sind, so gut stimmen sie zu den Beobachtungen, die in unserem Institut bei allen früheren Gelegenheiten an sauerstofffreien Gasen gemacht wurden; durch möglichstes Konstanthalten der Versuchsbedingungen läßt sich erreichen, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung leidlich regelmäßig ist, doch ist diese Regelmäßigkeit stets eine mäßige, weder Hertel[1]) noch Unger[2]) konnten trotz

[1]) Eduard Hertel, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 325.

[2]) Max Bodenstein und Walter Unger, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 253.

sorgfältigsten Arbeitens saubere Reproduzierbarkeit erreichen, nur WINTER[1]) gelangte mit einem über Monate vollkommen stetig betriebenen Apparat zu sauberen Konstanten. Auch unsere neuen Ergebnisse bestätigen daher vollkommen die bei uns früher erhaltenen: es ist, jedenfalls beim Chlorknallgas, fast unmöglich, die Wand in einen so definierten Zustand zu versetzen, daß eine Reaktion, an der sie beteiligt ist, so regelmäßig abläuft wie eine Gasreaktion.

Übrigens ist es sehr interessant, die hier mitgeteilten Beobachtungen zu vergleichen mit denen von BERNREUTHER[2]), der die Chlorwasserstoffbildung bei völlig getrockneten Gasen messen wollte. Auch er hatte sein Quarzgefäß zunächst im Vakuum ausgeheizt, aber ganz außerordentlich viel gründlicher noch, als wir es hier je getan haben. Der Erfolg war der, daß keine Reaktion zu bemerken war. Als der Versuch ohne weitere Vorbehandlung des Gefäßes wiederholt wurde, erfolgte eine langsame Umsetzung, beim dritten Versuch eine etwas schnellere und beim vierten explodierte das Ganze. Hier war also die weitestgehend entgaste Wand zunächst ein guter Acceptor für die Chloratome, und erst, als sie etwas mit HCl belegt war, nahm sie dieselben weniger leicht auf, so daß die Ketten länger wurden. Ganz reines Quarzglas muß also einen sehr hohen Akkomodationskoeffizienten haben, normal mit HCl belegtes einen kleinen (die Ausbeute von 10^5 Molekeln je Quant entspricht etwa einem Akkomodationskoeffizienten von 10^{-3}, wie sich in Analogie zu WINTERs Messungen berechnen läßt), und durch langes Stehen in HCl-Gas, noch mehr, wenn auch Sauerstoff mitwirken kann, wird er wieder etwas besser. Wie das im einzelnen zu deuten ist, ist nicht zu sagen[3]).

Es wäre nun noch denkbar, daß sich unsere Messungen dem von RITCHIE und NORRISH angegebenen Gesetz einfügen könnten, wenn man den Umsatz als proportional der Quadratwurzel des absorbierten Lichtes ansetzt. Wenn die nach unserer Gleichung berechneten Konstanten konstant wären, so müßten die mit der Quadratwurzel berechneten fallen, und dieser Fall könnte nun durch rechnerische Berücksichtigung einer Hemmung durch Chlorwasserstoff kompensiert werden.

---

[1]) MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1936** I.

[2]) FRITZ BERNREUTHER und MAX BODENSTEIN, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1933** VI, besonders S. 14.

[3]) Analoges gilt für den Akkomodationskoeffizeinten für Br-Atome ohne oder mit HBr, und für H-Atome ohne oder mit H_2O. Siehe Abhandlung I dieser Reihe S. 18 am Ende.

Das ist nach den Ergebnissen der Tabelle 3 sehr unwahrscheinlich, aber immerhin bei der mäßigen Reproduzierbarkeit der Versuche nicht ganz ausgeschlossen. Wir haben daher — Tabelle 4 — noch eine Reihe von Messungen gemacht, bei denen nach den Erfahrungen der Tabelle 3 die Gefäßwand durch gleichmäßige Vorbehandlung in möglichst gleichmäßigen Zustand versetzt wurde und dann mit gleichen Anfangsdrucken von Wasserstoff und Chlor eine Reihe von Messungen gemacht wurde, bei denen durch stufenweises Vorschalten geschwärzter Drahtnetze die Intensität des Lichtes bis herab auf ein Fünftel des Anfangswertes geschwächt wurde.

Tabelle 4. Versuche über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der HCl-Bildung von der Lichtintensität.

Versuch Nr.	J_0 (Skalenteile)	H_2 Anfang	Cl_2 Anfang	HCl Ende	t Min.	$\frac{10^3 HCl}{\Delta t \cdot I_0}$	$\frac{10^2 HCl}{\Delta t \cdot I_0^{1/2}}$
53	480	102·2	107·3	113·0	5	47	103
54	210	103·5	101·3	97·6	13	36	52
55	458	102·2	100·9	95·8	5	42	90
56	203	86·1	101·1	90·6	12	59	85
57	460	103·7	101·1	104·4	5	45	98
58	205	102·4	100·7	112·2	12	46	58
59	88	90·0	100·9	95·6	25	44	41
60	445	101·7	93·6	90·0	5	41	85
61	87	101·9	100·3	112·8	25	51	47
62	473	107·0	100·5	111·0	5	47	102
63	202	108·2	100·3	123·4	12	51	72
64	475	102·3	100·2	108·4	5	46	100
65	208	101·6	99·7	119·0	12	48	69
66	87	103·6	101·3	119·4	25	55	51

In diesen Versuchen sind die Anfangskonzentrationen der beiden Gase und die Umsätze stets nahezu gleich gehalten worden, wodurch auch der absorbierte Bruchteil der Energie unverändert bleibt. Ferner wechseln, um eine etwaige allmähliche Veränderung des Akkomodationskoeffizienten der Wand unschädlich zu machen, große und kleine Intensitäten ständig ab. Es wird dadurch möglich, direkt $\Delta HCl / \Delta t$ als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit zu verwenden. Die gibt durch I_0 dividiert eine in bescheidenen Grenzen schwankende Konstante ohne Gang, durch $I_0^{1/2}$ dividiert dagegen Werte, die mit steigendem I_0 systematisch ansteigen.

Deutung der Unterschiede gegenüber Ritchie und Norrish.

Unsere Messungen bestätigen nach dem Vorstehenden in vollem Umfange die früheren Beobachtungen und Berechnungen unseres Instituts und stimmen ganz und gar nicht zu denen von Ritchie und Norrish. Nun haben diese Autoren es sich mit einer Deutung der Divergenz sehr bequem gemacht. Sie sagen, ohne sich um den Beweis zu bemühen: Die Bodensteinsche Methode, Chlor und Chlorwasserstoff auszufrieren und aus dem Druck des übrigbleibenden Wasserstoffes auf den Umsatz zu schließen, tauge nichts, es sei nicht möglich, bei Gegenwart eines indifferenten Gases die kondensierbaren vollständig auszufrieren, und nach Wegnahmen der Kühlung fände eine ausreichende Mischung nicht in hinreichend kurzer Zeit statt.

Es darf wohl gesagt werden, daß wir diese beiden angeblich nicht erfüllten Bedingungen auch stets als wesentliche Voraussetzungen für die Brauchbarkeit des Verfahrens angesehen haben und uns überzeugt haben, daß sie erfüllt sind. Wir haben in dieser Abhandlung gezeigt, daß die von Ritchie und Norrish benutzte optische Analyse dieselben Ergebnisse liefert wie ein Ausfrieren in einem besonderen Kühlgefäß im Kreislauf der Gase. In der folgenden wollen wir nachweisen, daß das Kühlen in der besonderen Falle die gleichen Ergebnisse gibt wie das Kühlen des ganzen Gefäßes, wie es in unserem Institut meistens angewandt wurde — also diese Kritik unserer Arbeitsmethoden ist unberechtigt.

Aber sie ist auch gerade auf einige bei uns gemachte Arbeiten überhaupt gar nicht anwendbar. Die sind — Unger[1]), später auch Winter[2]) — mit strömenden Gasen ausgeführt worden, also mit chemischer Analyse der Gaszusammensetzung — und gaben natürlich die gleichen Ergebnisse, wie die mit ruhenden Gasen und Ausfrieren gemachten.

Wir wollen uns die Kritik nicht so bequem machen, sondern versuchen, zu ermitteln, worin die abweichenden Ergebnisse von Ritchie und Norrish begründet sind. Das ist für die vermutliche Beziehung zwischen Umsatz und Quadratwurzel aus der Intensität des Lichtes leicht zu finden. Hier wenden Ritchie und Norrish ein prinzipiell unbrauchbares Verfahren zur Lichtschwächung an: sie schalten blaue Glasplatten in ihren Strahlengang, ohne zu bedenken,

---

[1]) Max Bodenstein und Walter Unger, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 253.
[2]) Max Bodenstein und Erwin Winter, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1933** VI.

daß sie dabei nicht nur die Intensität des Lichtes, sondern auch seine Farbe ändern, und da sie dann mit dem für das ursprüngliche Licht ermittelten Absorptionskoeffizienten die Absorption für das geschwächte berechnen, so ergibt das natürlich Fehler. Das läßt sich zahlenmäßig berechnen; da wir aber die Absorption der Blaugläser von Ritchie und Norrish nicht kennen, wollen wir mit dem von uns verwendeten BG 2 von Schott und Gen., Jena, eine solche Berechnung ausführen. Seine Durchlässigkeit ist nach den Angaben der Herstellerfirma:

für	5460	5090	4800	4360	4050	3660	3340	3120 Å
	0·0001	0·0025	0·16	0·624	0·706	0·593	0·168	0·001

Der von uns gemessene Absorptionskoeffizient des Chlors entspricht einem Schwerpunkt des eingestrahlten Lichtes von etwa 4300 Å. Es muß also das stark durchgehende kurzwellige Licht in unserer Strahlung wesentlich schwächer vertreten sein als das langwellige — durchaus einleuchtend bei der Art der Lichtquelle und der Linsen. Wir kommen auf diesen Schwerpunkt, wenn das Licht von 4800 Å zu dem von 4360 und 4050 Å sich vor dem Blauglas wie 1000:100:12·5 verhält und das kurzwelligere praktisch gänzlich fehlt.

Dann haben wir folgende Verhältnisse:

	4800	4360	4050 Å	
Nach einer Scheibe BG 2	160	62	9	$\Sigma_1 = 231$
Absorptionskoeffizienten des Chlors:	0·011	0·074	0·181	
daher im Chlor absorbiert	1·76	4·59	1·63	$\Sigma_2 = 7·98$

Das Licht gehe jetzt durch eine zweite Scheibe BG 2.

Danach sind vorhanden:	25·6	39·7	6·4	$\Sigma_3 = 71·7$
Davon werden im Chlor absorbiert:	0·28	2·94	1·16	$\Sigma_4 = 4·38$

Ritchie und Norrish messen das Licht Σ_3 und nehmen davon als absorbiert im Chlor den Anteil Σ_2/Σ_1 an; das ergibt eine $\Sigma_5 = 2·42$.

Das Verhältnis der wirklich absorbierten Mengen ist daher: $\Sigma_2 : \Sigma_4 = 7·98 : 4·38 = 1 : 0·548$. Das Verhältnis der errechneten 7·98 : 2·42 ist 1 : 0·303. Die Quadratwurzel aus dem letzteren ist 1 : 0·551, zufällig fast genau übereinstimmend mit dem direkten Verhältnis der wirklich absorbierten Menge.

Nun liegen die Verhältnisse bei Ritchie und Norrish natürlich nicht so kraß, wie wir hier gerechnet haben. Sie haben ihr Licht vorher durch Filter „einfarbig" gemacht. Aber die üblichen Filter

schließen einen erheblichen Ballast an Rot und Ultrarot keineswegs aus[1]), und das kann ganz ähnliche Verhältnisse zur Folge haben, wie wir sie hier durchgerechnet haben. Zudem ist die von ihnen beobachtete Potenz der Chlorkonzentration auch nicht genau 0·5, sondern etwa 0·6.

Es ist daher — was natürlich nicht etwa eine neue Erkenntnis sein soll — durchaus verkehrt, durch farbige Gläser Lichtschwächungen vornehmen zu wollen, bei denen die Farbe sich nicht ändern soll, und die Angaben von Ritchie und Norrish über die Proportionalität zwischen Umsatz und Quadratwurzel aus der Intensität sind durch diesen Kunstfehler zu erklären.

Nicht ganz so einfach ist die hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes zu deuten, wenn auch bis zu einem gewissen Grade unsere Versuche der Tabelle 3 in der Änderung des Akkomodationskoeffizienten der Wand Andeutungen hierzu geben. Bei der auch bei den Versuchen von Ritchie und Norrish großen Kettenlänge — sie geben eine beobachtete Quantenausbeute von $5·6 \cdot 10^4$ an — muß sich jede Veränderung der Gelegenheit zum Kettenabbruch störend bemerkbar machen, und solche Gelegenheit ist bei ihren Versuchen noch keineswegs in denkbarer Vollständigkeit ausgeschlossen. Ein Schliff und viele gefettete Hähne stellen bei ihrem Apparat solche Gelegenheiten dar, auch wenn sie mit dem praktisch dampfdrucklosen Apiezon Grease gefettet sind.

Wir haben Versuche gemacht, ob dies stören kann, und gefunden, daß das tatsächlich der Fall ist. Dazu wurde vor dem zum Reaktionsgefäß führende Ventil ein U-Rohr eingesetzt, in das etwas von dem „Shell Apiezon Grease L" eingebracht war. Nun wurde das Chlor einmal direkt eingefüllt, d. h. es strömte innerhalb weniger Sekunden an dem Fett vorbei ins Reaktionsgefäß; ein anderes Mal wurde etwas Chlor aus seinem Vorratsgefäß in das mit Apiezonfett versetzte Rohr eingefüllt und erst nach einigem Stehen über das Fett ins Reaktionsgefäß weitergeleitet; die übrigen Versuchsbedingungen wurden dabei konstant gehalten. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tabelle 5.

Sie wurden alle mit sehr nahe 100 mm $Cl_2 + 100$ mm H_2 ausgeführt, die in je 5, 10, 20 Minuten gebildeten Mengen Chlorwasserstoff und die berechneten k-Werte genügen daher zur Charakterisierung.

---

[1]) Vgl. hierzu Chr. Winther, Z. Elektrochem. **43** (1937) 691.

Tabelle 5.

Versuch	1		2		3		4		5		6	
t	HCl	$k \cdot 10^4$	HCl	$k \cdot 10^4$	HCl	$k \cdot 10^4$	HCl	$k \cdot 10^4$	HCl	$k \cdot 10^4$	HCl	$k \cdot 10^4$
0	0		0		0		0		0		0	
5	107·0	182	90·4	144	48·4	59	109·8	189	46·4	59	49·0	65
10	141·4	192	124·0	143	79·0	59	142·6	205	86·4	86	81·4	66
20	165·0	172	150·6	137	113·0	55	166·2	190	126·8	88	116·6	62

1: Chlor direkt eingefüllt. 2: Chlor 20 Minuten über dem Fett. 3: Chlor 1 Stunde über dem Fett. 4: Chlor direkt eingefüllt. 5: Chlor 1 Stunde über dem Fett. 6: Chlor $1^1/_2$ Stunde über dem Fett.

Auch hier wurde durch einstündiges Stehen des evakuierten, apiezonhaltigen Rohres und anschließend schnelles Einfüllen von Chlor (Versuch 4) gezeigt, daß das Langsamerwerden der Reaktion nicht auf inzwischen eingedrungenen Sauerstoff zurückzuführen ist. Es ist daher eindeutig festgestellt, daß Chlor bei Einwirkung auf das verwandte Apiezonfett flüchtige Reaktionsprodukte gibt, die die Salzsäurebildung hemmen. Die Quantenausbeute sank in diesen Versuchen bis auf $0·96 \cdot 10^4$, während sie bei dieser Chlorprobe sonst im Durchschnitt das Fünffache betrug; hiernach scheint es auch erklärlich, daß bei den Versuchen anderer Autoren, bei denen die Gase vor Eintritt in das Reaktionsgefäß mit Fetthähnen in Berührung kamen, trotz sorgfältigster Reinigung der Ausgangsstoffe sich die Quantenausbeute nie über den maximalen Wert von 1·0 bis $1·2 \cdot 10^5$ steigern ließ[1]). Natürlich gaben unsere Versuche keinen Abfall der k-Werte mit fortschreitendem Umsatz, also steigender HCl-Konzentration, wie das die von Ritchie und Norrish tun. Aber hier ist ja auch während des Versuches eine Einwirkung von Fett ausgeschlossen; bei Ritchie und Norrish ist diese um so länger, je länger der Versuch dauerte, kann sich also mit dem Fortschritt der Reaktion immer stärker auswirken und zu einem Abfall der k-Werte führen.

Die vermeintliche Wirkung einer hemmenden Wirkung des HCl bei sauerstofffreien Gasen läßt sich also auf einen — allerdings schwer zu vermutenden — Mangel der Versuchsanordnung von Ritchie und Norrish zurückführen, die der Proportionalität von Umsatz und

[1]) Z. B. M. Ritchie und Norrish, loc. cit. A. L. Marshall, J. physic. Chem. **33** (1929) 955. G. Kornfeld und H. Müller, Z. physik. Chem. **117** (1925) 242. Rudolf Göhring, Z. Elektrochem. **27** (1918) 511.

Quadratwurzel aus der Intensität des absorbierten Lichtes auf einen Kunstfehler. Es liegt daher kein Grund vor, in unser altes Schema der Reaktion in sauerstofffreien Gasen neue Umsetzungen einzuführen.

2. Direkte Messung des Geschwindigkeitsverhältnisses $H + HCl = H_2 + Cl$ und $H + Cl_2 = HCl + H$.

Bearbeitet von Alfred Sommer und Suren Khodschaian.

Geib und Harteck[1]) haben beobachtet, daß p-Wasserstoff, wenn in ihn unter kräftiger Belichtung Chlor in feinem Strahl einströmt, eine Umwandlung in die normale o-p-Mischung erfährt. Sie haben die Beobachtung als Nachweis für das Auftreten von H-Atomen in der Chlorknallgasreaktion gedeutet, die sich durch die Reaktion $H + H_{2p} = H_{2\,\mathrm{normal}} + H$ bemerkbar machen. Zu einer quantitativen Auswertung waren die Versuche nicht geeignet, und so schien es uns zweckmäßig, sie unter definierten Bedingungen zu wiederholen.

Dabei stellte sich sehr bald heraus, daß diese Umwandlung des p-Wasserstoffes unmöglich auf der bekannten katalytischen Wirkung der H-Atome beruhen konnte; das Verhältnis zwischen gebildetem Chlorwasserstoff und dem umgewandelten p-Wasserstoff war in seiner Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ganz anders, als sich unter dieser Annahme berechnete, und die Menge des letzteren war im Verhältnis zu der des ersteren zweifellos zu günstig. Wir fanden dann, daß die Beobachtungen verständlich wurden, wenn die Zunahme der Konzentration des o-Wasserstoffes der Reaktion

$$H + HCl = H_2 + Cl$$

zugeschrieben wurde, die bei Zimmertemperatur den H_2 natürlich in normaler o-p-Mischung liefern mußte. Diese würde konkurrieren mit der Reaktion

$$H + Cl_2 = HCl + Cl,$$

und der Vergleich des gebildeten o-Wasserstoffes mit dem gebildeten Chlorwasserstoff erlaubte dann, die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen.

Dafür berechnen wir die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen aus folgendem Schema, in dem Kettenanfang und Kettenende, die beiden gemeinsam sind, weggelassen sind:

[1]) K. A. Geib und P. Harteck, Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 116.

Reaktion 2	$Cl + H_2^o$	$= HCl + H$
2'	$Cl + H_2^p$	$= HCl + H$
3	$H + Cl_2$	$= HCl + Cl$
-2[1]	$H + HCl$	$= Cl \quad + 0{\cdot}75\, H_2^o + 0{\cdot}25\, H_2^p.$

Hier ist

$$d[H]/dt = k_2[Cl] \cdot ([H_2^o] + [H_2^p]) - k_3[H] \cdot [Cl_2] - k_{-2}[H] \cdot [HCl] = 0.$$

$$[Cl] = [H] \cdot \frac{k_3[Cl_2] + k_{-2}[HCl]}{k_2[H_{2\,\text{gesamt}}]}.$$

Die Geschwindigkeiten der Chlorwasserstoffbildung und p-Wasserstoffumwandlung sind:

$$d[HCl]/dt = k_2[Cl] \cdot [H_{2\,\text{gesamt}}] + k_3[H] \cdot [Cl_2] - k_4[H] \cdot [HCl]$$

$$d[H_2^o]/dt = 0{\cdot}75\, k_{-2}[H] \cdot [HCl] - k_2[Cl] \cdot [H_2^o].$$

Setzen wir hier hinein den Wert für $[Cl]$, so resultiert:

$$d[HCl]/dt = 2k_3[H] \cdot [Cl_2]$$

$$d[H_2^o]/dt = [H] \cdot \{0{\cdot}75\, k_{-2}[HCl] - G^o(k_3[Cl_2] + k_{-2}[HCl])\},$$

wo G^o für $[H_2^o]/[H_{2\,\text{gesamt}}]$, den Gehalt an o-Form, steht.

Dividieren wir diese beiden Gleichungen durcheinander, so folgt:

$$\frac{d[H_2^o]}{d[HCl]} = \frac{k_{-2}[HCl] \cdot (0{\cdot}75 - G^o) - k_3[Cl_2] \cdot G^o}{2k_3[Cl_2]} = \frac{k_{-2}[HCl] \cdot (0{\cdot}75 - G^o)}{2k_3[Cl_2]} - \frac{1}{2}\, G^o,$$

und das läßt sich umformen zu:

$$\frac{k_3}{k_{-2}} = \frac{[HCl] \cdot d[HCl] \cdot (0{\cdot}75 - G^o)}{[Cl_2] \cdot (2\,d[H_2^o] + d[HCl]\, G^o)}.$$

Wir erhalten also das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt in lauter meßbaren Größen, wenn wir für die Differentiale endliche Differenzen und für die Konzentrationen $[HCl]$, $[Cl_2]$, G^o Mittelwerte zwischen Anfangs- und Endzustand setzen. Dabei ist vorausgesetzt, daß wir nicht mit zu großen Intervallen operieren; wir können aber auch mit streng stationären Systemen arbeiten, indem wir strömende Gase benutzen, in denen in Gefäßen der üblichen Form mit den üblichen Strömungsgeschwindigkeiten die Gase ständig durch Konvektion vollständig gemischt sind, so daß für alle Konzentrationen streng die Endkonzentrationen eingesetzt und die Umsätze beliebig groß genommen werden können[2].

---

[1] -2 als Bezeichnung der Gegenreaktion von 2 gemäß CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. **128** (1927) 430.

[2] MAX BODENSTEIN und KARL WOLGAST, Z. physik. Chem. **61** (1908) 4.

Versuche in strömenden Gasen.

In dieser Weise sind die ersten Messungen dieser Untersuchung ausgeführt worden[1]). Zunächst wurde dabei in einigen Versuchen festgestellt, daß bei der Reaktion (—2) $H + HCl$ nicht etwa eine andere H_2-Mischung entsteht als die normale, und daß bei der Reaktion (3) $Cl + H_2$ nicht etwa eine der H_2-Formen bevorzugt reagiert. Beides hätte sich durch eine Änderung des *o*-Gehaltes beim Ausgehen von der normalen Mischung erkennbar machen müssen. Solche Versuche sind mehrfach angestellt worden, mit eindeutig negativem Resultat, z. B.:

	Eintretend je Stunde	Ausgehend je Stunde
I	89·5 Millimole H_2 mit 75·0% *o*	57·2 Millimole H_2 mit 75·0% *o*
II	93·4 Millimole H_2 mit 75·0% *o*	60·9 Millimole H_2 mit 75·4% *o*
III	95·0 Millimole H_2 mit 75·0% *o*	60·8 Millimole H_2 mit 75·0% *o*

Die Hauptversuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Wasserstoff strömte durch ein Gefäß mit Aktivkohle, das bei einigen Messungen in flüssigem Wasserstoff, bei den meisten in flüssigem Stickstoff gekühlt wurde; ihm wurde hinter diesem Gefäß Chlor beigemischt, und danach gingen beide Gase durch ein kurzes zylindrisches Reaktionsgefäß, das durch einen übergestülpten Aluminiumblock temperiert und von unten belichtet werden konnte. Aus dem gingen sie durch eine Säule Schwefelsäure zum Absorber oder nach Einstellung stationärer Verhältnisse für 3 bis 5 Minuten für die Analyse durch zwei mit Jodkaliumlösung gefüllte Waschflaschen, deren Inhalt mit Thiosulfat titriert das unveränderte Chlor und nach Zusatz von Jodat ebenso behandelt die gebildete Salzsäure ergab. Der eintretende Wasserstoff ergibt sich dabei aus Stromstärke $\times$ Zeit der elektrolytischen Entwicklung oder auch durch Messung des an der Anode entwickelten Sauerstoffes, das eintretende Chlor aus der Summe von analytisch ermitteltem Chlor und Chlorwasserstoff, der austretende Wasserstoff aus der Differenz des eintretenden und des in Chlorwasserstoff umgewandelten. Alle Größen wurden in Millimol/Stunde umgerechnet. Der *o*-Gehalt des Wasserstoffes wurde durch die Wärmeleitfähigkeit an Proben bestimmt, die, vor dem Kohlegefäß, zwischen Kohlegefäß und Reaktionsgefäß und hinter dem letzteren in langsamem Strome entnommen, zunächst in eine Falle gingen, in der Chlor und Chlorwasserstoff ausgefroren wurden, und

[1]) Einzelheiten in der Dissertation ALFRED SOMMER. Berlin 1934.

dann in das übliche Leitfähigkeitsgefäß. Die Differenz der beobachteten Leitfähigkeit für die gemessene und die Gleichgewichtsprobe wurde dabei als Maß für die Umrechnung der Leitfähigkeit nach der Reaktion auf *o*-Gehalt benutzt.

Über die Einzelheiten der Anordnung soll hier nicht berichtet werden, sie sind in der Dissertation SOMMER wiedergegeben; auch die Ergebnisse der Messungen sollen nur summarisch angegeben werden. Es lieferten

	9 Versuche bei 160° Kühlung fl. Wasserstoff	7 Versuche bei 160° Kühlung fl. Stickstoff	7 Versuche bei 90° Kühlung fl. Stickstoff	8 Versuche bei 30° Kühlung fl. Stickstoff
k_3/k_{-2}	29 bis 71	29 bis 37	42 bis 65	34 bis 145
Mittel	48	33	59	77

Die Versuche mit Kühlung in flüssigem Wasserstoff litten unter der Tatsache, daß der mäßig große Vorrat an diesem zur Eile zwang, wodurch die Einstellung des stationären Zustandes sowohl wie die Ausführung der Messungen nicht sorglich genug gestaltet werden konnten. Die Versuche bei 30° geben sehr stark schwankende Werte. Hier war die prozentische Änderung des *o*-Gehaltes so klein, daß sie sich der Grenze der Meßgenauigkeit, 0·5%, näherte. Bei den in der Mitte aufgeführten Reihen aber war die Übereinstimmung der Einzelwerte sehr befriedigend, und auch der Mittelwert bei 30° sollte durch die wohl genügende Häufung der Einzelmessungen brauchbar sein.

Hauptsächlich um in der Gegend der Zimmertemperatur zuverlässigere Werte zu erhalten, haben wir die Arbeit wiederholt, und zwar zunächst nach einer im Grunde gleichen Methode, dann nach einer ganz anderen. Es sei das Ergebnis vorausgenommen, daß die Werte für k_2/k_{-2} überall wesentlich höher gefunden wurden. Das soll in den folgenden Seiten näher ausgeführt werden. Der Grund der Abweichung war nicht leicht zu finden. Er liegt zweifellos auf Seite der vorstehend beschriebenen Messungen, und deswegen sind diese nur kurz referiert worden. Wir wollen auf ihn weiter unten zurückkommen.

Zunächst wurde an der Versuchsanordnung von SOMMER wenig geändert. Es wurde, um einer vollkommenen konvektiven Durchmischung der Gase im Reaktionsgefäß noch sicherer zu sein, ein Gefäß von elliptischem Querschnitt genommen, in das die Gase so einströmten, daß sie dabei möglichst ausgiebig Wirbel bildeten. Dabei wurde, mehr zufällig als absichtlich, die Belichtung schwächer

und diffuser gehalten. Das Ergebnis war eine Versuchsreihe bei Zimmertemperatur, die ganz wesentlich höhere Werte für k_3/k_{-2} gab. Bei 30° lieferten sieben Versuche bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff die Werte

245, 165, 166, 211, 206, 165, 252, im Mittel 201 gegen 77

der früheren Arbeit.

Versuche in ruhenden Gasen.

Daraufhin beschlossen wir, nach einer statischen Methode zu arbeiten und bei dieser die Konzentration von HCl der von Cl_2 gegenüber möglichst groß zu halten, um die nach diesen Beobachtungen sehr ungünstige Reaktion der H-Atome mit dem ersteren zu fördern. Der dazu verwandte Apparat war so gebaut, daß in ein großes, in einem Siedemantel auf 100° oder 198° oder in strömendem Wasser auf 30° gehaltenes Reaktionsgefäß p-H_2, HCl und Cl_2 zu beliebigen am Quarzglasmanometer gemessenen Drucken eingelassen werden konnten. Durch einige Minuten dauernde Belichtung wurden die Umsetzungen vollzogen, während die Gase ständig durch eine Zirkulationspumpe umgetrieben wurden. Nach geeigneter Zeit wurde die Belichtung unterbrochen und, wie in der vorstehend mitgeteilten Untersuchung von v. Müffling, eine kleine in die Leitung eingeschaltete Falle mit flüssiger Luft gekühlt, so daß Chlor und Chlorwasserstoff ausfroren. Der Druck des dabei bleibenden Wasserstoffes gab das Maß für die Bildung von Chlorwasserstoff. Jetzt wurde aus der Leitung eine Probe Wasserstoff gezapft für die Feststellung der Leitfähigkeit, die in üblicher Weise gemessen und mit der von 99·7%igem p-Wasserstoff und normalem Wasserstoff verglichen wurde, nochmals der Druck des verbliebenen Wasserstoffes gemessen, Chlor und Chlorwasserstoff wieder verdampft und durch neue Belichtung eine neue Messung eingeleitet.

An Einzelheiten ist dabei folgendes zu erwähnen. Das Reaktionsgefäß war ein Rohr von etwa 5 cm Durchmesser und 1 l Inhalt, senkrecht in einem gläsernen Siedemantel angeordnet. Die Zirkulationspumpe war eine doppeltwirkende mit vier Ventilen, bei der jeder Her- und Hingang des Kolbens Gas förderte, ähnlich der eleganteren und zuverlässigeren Form, die kürzlich von Brenschede[1]) beschrieben worden ist. Der zur Entnahme der Wasserstoffproben bestimmte Hahn war so gebaut, daß alle als schädliche Räume

[1]) W. Brenschede, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 74.

wirkenden Bohrungen vermieden waren. Die Abb. 2 zeigt ihn. Er wurde wie alle übrigen mit Apiezonfett geschmiert; Glasventile waren unnötig, da die Häufigkeit und die Art der Kettenabbrüche als beiden verglichenen Reaktionen gemeinsam gleichgültig war, ebenso wie der Beginn der Ketten, wodurch eine Konstanthaltung und Messung der Intensität der Belichtung unnötig wurde.

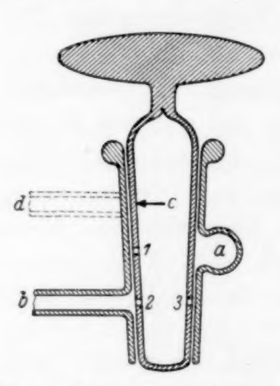


Abb. 2. Hahn ohne schädlichen Raum zur Entnahme der Wasserstoffproben. Horizontaler Schnitt. *a* ist der Querschnitt der senkrecht stehenden Leitung, an welche die Hülse als Kreuzstück angesetzt ist. Das Kücken ist hohl und trägt die Bohrungen *1*, *2*, *3*. In der gezeichneten Stellung wird es durch die Leitung *b* leergepumpt, bei Drehung um 180° füllt es diese aus der Leitung *a*. Wenn die der Leitung *b* gegenüberliegende Bohrung an die Stelle *c* verlegt wird und ihr zugeordnet eine weitere Leitung *d* angesetzt wird, kann der Hahn auch als Dreiweghahn dienen.

Es wurde zunächst eine größere Zahl von Messungen bei 100° ausgeführt, um die Brauchbarkeit der abgeleiteten Gleichung zu prüfen. Deren Ergebnisse gibt Tabelle 6 wieder. Die meisten dieser Versuche sind so gemacht worden, daß in mehreren hintereinander geschalteten Etappen das Chlor, das immer nur in mäßigen Konzentrationen zugegen war, weitgehend aufgebraucht wurde. Der in etwa der doppelten Konzentration angewandte Wasserstoff wurde dabei etwa zu einem Drittel verbraucht, der stets reichlich vorhandene Chlorwasserstoff nahm in bescheidenem Maße zu. Die Änderungen des Wasserstoffdruckes stammten während der einzelnen Versuchsperioden aus dem Verbrauch durch die Reaktion, zwischen je zwei Perioden aus der Abzapfung zur Probenahme für die Leitfähigkeitsmessung; die Drucke von Chlor und Chlorwasserstoff werden durch diese Probenahme nicht berührt, da diese Gase ja während der Zeit ausgefroren sind. Das Maß für die angewandte Menge der drei Gase bilden natürlich die Druckmessungen beim Einfüllen, für ihre Veränderungen die Millimeter Wasserstoff nach dem Ausfrieren (die infolge der Kleinheit der Falle nur einer ganz geringen Korrektur wegen der Temperaturunterschiede bedurften).

Die Tabelle gibt nach der Nummer des Versuches und der Bezeichnung der Periode (die gelegentlich nur eine einzige war) den

Tabelle 6. 100° C.

Nr.	H_2 Anfang	H_2 Ende	1000 G^0	100 ΔH_2^0	Cl_2 Anfang	Cl_2 Ende	HCl Anfang	HCl Ende	$\frac{k_3}{k_{-2}}$
1a	92	76	36	246	40	24	800	832	107
1b	73	59	83	230	24	10	832	860	153
1c	57	53	122	174	10	6	860	868	130
1d	51	47	203	331	6	2	868	876	129
2a	90	77	37	215	40	27	815	841	97
2b	74	62	80	222	27	15	841	865	116
2c	60	55·5	109	125	15	10·5	865	874	119
2d	54	49·5	154	169	10·5	5·5	874	884	149
3a	94	69	85	558	41	16	800	850	76
3b	66	58	126	561	16	8	850	866	146
4	91	62	40	443	41	12	802	860	115
5a	91	73·5	45	304	40	22·5	804	839	99
5b	72	62	82	184	22·5	12·5	839	859	134
5c	60	52·5	148	285	12·5	5·5	859	874	124
6a	89·5	86·3	12	77	41	37·8	805	811	62
6b	84·0	72·5	34	146	37·8	26·3	811	834	125
6c	71	62	64	156	26·3	17·3	834	843	121
7a	71	64·1	38	222	30·5	23·6	794	808	64
7b	62	50·5	87	213	23·6	12·1	808	831	131
8a	90·7	76·2	19	118	60·0	45·5	804	833	124
8b	74·5	56·0	59	188	45·5	27·0	833	870	119
8c	53·3	41·1	126	204	27·0	14·8	870	895	107
9a	90·0	70·6	40	255	50·5	31·1	797	835	96
9b	68·2	55·5	76	149	31·1	18·4	835	861	135
9c	52·5	44·0	145	239	18·4	10·4	861	877	95
10a	81·6	75·1	23	148	26·5	20·0	813	816	108
10b	73·4	63·6	76	314	20·0	10·2	816	836	104
10c	61·6	56·0	125	231	10·2	4·6	836	847	127
11a	80·0	57·0	39	198	40·0	17·0	437	483	110
11b	55·9	44·9	90	186	17·0	6·0	483	505	125
11c	42·8	39·5	153	219	6·0	2·7	505	512	95
									Mittel 114

Druck des Wasserstoffes am Anfang und Ende jeder Periode, dann das Tausendfache des Gehaltes an *o*-Form. Das ist für jede Periode a am Anfang $=3$ (99·7% *p*-Form); es ist daher jedesmal nur die für das Ende jeder Periode gemessene Zahl angegeben, die gleichzeitig für den Anfang der nächsten gilt. Dann folgt, aus den drei ersten Säulen berechnet, $100\,\Delta H_2^0$, dann die Drucke von Chlor und Chlorwasserstoff, aus denen auch das ΔHCl ohne weiteres abzulesen ist, und schließlich das k_3/k_{-2}.

In diesen Versuchen sind die Drucke des Wasserstoffes wenig variiert, dagegen das für die Konkurrenz der beiden Reaktionen wichtige Verhältnis von Chlor zu Chlorwasserstoff in sehr weiten Grenzen; die mittleren Werte gehen von $4:872=1:218$ (Versuch 1d) bis $29:460=1:16$ (Versuch 11a). Die Werte für das Verhältnis der

Geschwindigkeitskonstanten werden dadurch nicht beeinflußt. Ihre Konstanz ist nicht glänzend, doch sind die Schwankungen völlig regellos, ohne Zweifel nur bedingt durch die Ungenauigkeit der Messungen. Von denen ist die der Änderung der *o*-Gehaltes des Wasserstoffes natürlich die unsicherste, doch besitzen auch die Messungen der Druckänderungen des Wasserstoffes nicht die übliche Sicherheit infolge der ungleichen Temperatur der einzelnen Teile des Apparates und deren Schwankungen, die nur mit besonderen, bei der an sich schon erheblichen Kompliziertheit des Ganzen nicht angewandten Mitteln hätte vermieden werden können.

Der benutzte Wasserstoff war von mit flüssigem Wasserstoff gekühlter Kohle — die natürlich mit allen Kautelen vorbehandelt war — desorbiert und in einem Glasballon gesammelt, dessen Inhalt jedesmal innerhalb 1 Woche aufgebraucht war. Es war bei dieser kurzen Zeit kaum mit einer irgend merklichen Umwandlung zu rechnen, zudem wurde auch innerhalb derselben ein- oder zweimal durch Vergleich von einer frisch mit flüssigem Stickstoff hergestellten Probe eines 51·3%igen *p*-Wasserstoffes der Gehalt des Vorrates nachgeprüft und unverändert gefunden.

Zur Sicherheit wurde schließlich einmal nachgerechnet, ob eine mäßige Änderung des *o*-Gehaltes das errechnete k_3/k_{-2} beeinflußt. Das ist nicht der Fall. Die Versuche 1a bis 1d der Tabelle geben unter der Annahme, daß der Wasserstoff statt 0·3% von vornherein 2·3% *o*-Form enthalten hätte, daß die möglichen Änderungen der Leitfähigkeit also einer Spanne von 2·3 bis 75·0% entsprächen, für das Konstantenverhältnis die Werte

	104	148	129	128	
gegenüber	107	153	130	129	der Tabelle.

Ebensowenig kann die Katalyse der *p*-Umwandlung durch die *H*-Atome stören. Ihre Konstante ist, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen wollen, bei 198°, der höchsten hier verwendeten Temperatur, fast 3000mal so klein als die der Reaktion $H + Cl_2 = HCl + Cl$ und damit noch 40mal so klein als die von $H + HCl = H_2 + Cl$. Es braucht daher auf sie keine Rücksicht genommen zu werden.

Schließlich ist noch eine Fehlerquelle zu erörtern, die eine Umwandlung des *p*-Wasserstoffes hervorrufen könnte, die Anwesenheit von Sauerstoff. Dieser hätte ausschließlich mit dem Chlor eingeschleppt werden können, der Wasserstoff ist nach der Desorption

von der Kohle bei 20° sicher sauerstofffrei, der Chlorwasserstoff war sorgfältigst durch Fraktionieren von leichter flüchtigen Stoffen befreit, der Apparat stets gründlich leergepumpt — nur das einer Bombe entnommene Chlor war keiner besonderen Behandlung unterworfen worden. Aber wenn sein Gehalt an Sauerstoff selbst 1% betragen hätte — ein Gehalt, der sicher 10mal größer ist, als er vorkommt, so hätte er in den bei uns angewandten Zeiten günstigsten Falles 0·05% Veränderung des *o*-Gehaltes bewirken können, was unsere Messungen nicht stören würde.

Die Messungen sind dann auf Zimmertemperatur und auf 198° ausgedehnt worden, die Tabellen 7 und 8 bringen die Ergebnisse.

Tabelle 7. 30° C.

Nr.	H_2 Anfang	H_2 Ende	1000 G^o	100 ΔH_2^o	Cl_2 Anfang	Cl_2 Ende	HCl Anfang	HCl Ende	$\frac{k_3}{k_{-2}}$
1	70	49	29	121	40	19	423	465	151
2	79	47	53	225	40	8	707	771	226
3	83	56	42	210	40	13	850	905	239
4	70	44	31	234	31	5	847	899	288
5	91	42	69	263	60	11	747	845	179
6	82	50	34	295	40	8	847	911	208
7a	91·3	63·8	55	324	40·0	12·5	1018	1073	222
7b	62·6	54·9	91	156	12·5	8·7	1073	1088	304
7c	52·9	51·4	108	74	4·8	3·3	1088	1091	291
8a	91·3	77·5	16	97	41·0	27·2	1158	1185	317
8b	75·5	60·8	52	195	27·2	12·5	1185	1214	259
8c	58·5	52·9	81	125	12·5	6·9	1214	1225	302
								Mittel	249

Tabelle 8. 198° C.

Nr.	H_2 Anfang	H_2 Ende	1000 G^o	100 ΔH_2^o	Cl_2 Anfang	Cl_2 Ende	HCl Anfang	HCl Ende	$\frac{k_3}{k_{-2}}$
1a	90·9	65·4	123	777	40·0	15·4	614	663	50
1b	64·5	56·7	213	417	15·4	7·6	663	679	45
1c	55·2	52·2	283	300	7·6	4·6	679	685	46
2	90·6	80·4	41	608	18·0	4·8	663	683	57
3a	90·2	61·9	126	755	40·0	11·7	732	788	57
3b	61·0	53·3	233	482	11·7	4·0	788	804	70
4a	90·3	70·3	51	662	40·0	20·0	861	901	54
4b	69·1	59·3	135	353	20·0	10·2	901	920	74
4c	58·4	52·8	228	490	10·2	4·6	920	931	59
								Mittel	57

Der Temperaturquotient der Größe k_3/k_{-2} entspricht natürlich dem Unterschied der Aktivierungswärmen der beiden Reaktionen. Eine Zusammenstellung der Daten gibt

Tabelle 9.

$t°$ C	T	k_3/k_{-2}	$\log(k_3/k_{-2})$	q_3-q_{-2}	cal
30	303	249	2·396	2290	2440
100	373	114	2·057	2620	
198	471	57	1·755		

Die letzte Zahl wird in einer späteren Abhandlung dieser Reihe für die Ermittlung der Absolutwerte der Konstanten der Teilreaktionen der Chlorwasserstoffbildung gute Dienste leisten.

Die Ergebnisse dieser Messungen stimmen, wie das schon oben erwähnt wurde, gar nicht überein mit denen, die von Sommer an strömenden Gasen ermittelt worden waren. Zwischen beiden Messungsreihen lag, wie auch schon erwähnt, eine, von Khodschaian im Anschluß an Sommers Methode ausgeführte, bei der nur die Form und die Belichtung des Reaktionsgefäßes geändert wurde, und, was noch nicht erwähnt wurde, eine mit ruhenden Gasen von v. Müffling vorgenommen. Die erstere gab bei 30° für k_3/k_{-2} im Mittel 201, die letztere 190, jede in einigen wenigen Versuchen, die dann durch die der vorliegenden Reihe sehr nahe verifiziert wurden.

Danach kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Ergebnisse von Sommer durch irgendeinen Fehler entstellt sind. Nach allerlei vergeblichen Versuchen sind wir zu folgender Deutung gelangt: die absolute Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung war dort sehr groß, 100 Millimole HCl je Stunde, das entspricht 40 cm³/1′ (für Zimmertemperatur gerechnet) oder in dem 320 cm³ großen Gefäß $^1/_8$ des Inhaltes/1′, entsprechend einem Druck von 760/8 mm (für Zimmertemperatur) = 94 mm HCl/1′. Nun wissen wir aus den Erfahrungen vieler Arbeiten, daß 10 mm je Minute eine Reaktionsgeschwindigkeit ist, die zwar schon einen kräftigen Draper-Effekt, d. h. merkliche Temperaturzunahme der Gase gibt, aber noch keine Störung durch Überhitzung, weil der Temperaturkoeffizient der Chlorwasserstoffbildung sehr klein ist. Die 9fache Geschwindigkeit wird aber sicherlich eine erhebliche Überhitzung geben. Es ist auch durchaus möglich, daß der Reaktionsraum tatsächlich in Sommers Versuchen wesentlich kleiner war, d. h. daß der Umsatz sich gleich beim Eintritt der Gase fast in Form einer Flamme vollzog. In diesem Sinne spricht die Tatsache, daß bei der Wiederholung der Versuche viel größere, wie wir heute sagen können, im ganzen richtige Werte erhalten wurden, obschon nichts weiter geändert war, als daß die auch früher schon sehr vollständige Durchmischung im Gefäß durch dessen besondere

Form noch weiter gefördert worden war und durch eine andere Stellung der Lampe ihre zu lebhafte Wirkung verhindert war — ohne daß an diese Wirkung der Änderung im mindesten gedacht war. In diesem Sinne spricht auch die von SOMMER gemachte Beobachtumg, daß bei einzelnen Versuchen ganz herausfallend große p-Wasserstoffumwandlungen gemessen wurden. Es ist sehr plausibel, daß hier eine fast explosive Umsetzung mit ganz wesentlich erhöhter Temperatur stattgefunden hat.

Natürlich müßte eine Überhitzung die Werte für k_3/k_{-2} verkleinern. Daß sie trotzdem in sich ganz gut stimmen, ist eine der Tücken des Objekts, die beim Chlorknallgas schon zu so vielen Irrtümern Anlaß gegeben haben. So ist es gut, daß der Fehler infolge der Fortführung der Untersuchung erkannt worden ist. Ich würde über diese Messungen hier gar nicht berichtet haben, nachdem sie als fehlerhaft erkannt sind, wenn sie nicht schon in die Literatur übergegangen wären[1]).

Was schließlich die Behauptung von RITCHIE und NORRISH anlangt, die Geschwindigkeit der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ sei 1·7mal so groß (bei Zimmertemperatur) wie die von $H + Cl_2 = HCl + Cl$, so wird sie durch die vorliegenden direkten Messungen in schlagendster Weise widerlegt. Die richtige Zahl verhält sich zu der von den englischen Autoren errechneten wie 1 : 424.

Dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind wir für die Gewährung von 8 l flüssigem Wasserstoff zu großem Dank verpflichtet.

[1]) K. H. GEIB, „Atomreaktionen“ in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften XV (1936), S. 63. Doch werden sie dort nicht in irgendeinem Sinne verwendet, der eine nachträgliche Korrektur nötig machte.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. III[1]).

Die Kettenabbrüche in sauerstoffhaltigen Gasen.

Von

Max Bodenstein und **Herbert F. Launer**[2]).

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 41.)

Versuche mit Gasen von stets 25 mm O_2, von 598—8 mm H_2, 495—40 mm Cl_2, 10—743 mm HCl, ferner solchen mit Zusätzen einer Reihe von Fremdgasen erweisen, daß als stabilisierender Dreierstoßpartner in der kettenabbrechenden Reaktion $H+O_2+M=HO_2+M$ HCl weitaus das wirksamste Gas ist, dem die anderen mit Abstand und mit zwischen ihnen abgestuften Werten folgen. Neben diesen Gasen wirkt aber auch die Wand als Dreierstoßpartner, und neben dem Kettenabbruch durch $H+O_2+M$ macht sich der durch $Cl \rightarrow$ Wand bemerkbar. Auch eine neue Reaktion $Cl+O_2+HCl=HO_2+Cl_2$ ist in Rechnung zu setzen, nachdem sie sich experimentell hat verifizieren lassen.

Das HO_2 setzt sich mit H_2 und HCl zu H_2O_2, mit Cl_2 zu ClO_2 um, die ihrerseits durch Cl und H zu stabilen Endprodukten abgebaut werden.

Das diese Reaktionen umfassende Schema führt zu einer gar nicht übermäßig komplizierten Gleichung, die mit ausprobierten Werten für die relativen Wirksamkeiten der einzelnen Gase und der Wand die Versuche gut darstellt. Der je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Wirkungsgrad der Wand, der unter Umständen den der einzelnen Gase weit überwiegt, ist der Anlaß für die außerordentlich verschiedenen Reaktionsgleichungen, die in den verschiedenen Laboratorien beobachtet worden sind. Sie lassen sich unter Berücksichtigung dieser Tatsache einheitlich beschreiben, was in einer späteren Abhandlung V näher ausgeführt werden soll.

In den in der Abhandlung II dieser Reihe besprochenen Arbeiten von Ritchie und Norrish[3]) ist gezeigt worden, daß auch in sauerstoffreichen Gasen HCl einen sehr deutlichen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit seiner photochemischen Bildung aus H_2+Cl_2 ausübt. Das wird in der Berechnung der Beobachtungen zurückgeführt einmal auf eine begünstigte Konkurrenz der Reaktion $H+HCl=H_2+Cl$ gegenüber der $H+Cl_2=HCl+Cl$, andererseits auf eine Reaktion $H+HCl+O_2=H_2O+ClO$. Daß das Stattfinden

[1]) Abhandlung I und II dieser Reihe, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1936** I und Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 239. [2]) Jetzt National Bureau of Standards Washington D.C. U.S.A. [3]) M. Ritchie und R. C. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. London A **140** (1933) 99, 112, 713.

der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ in der Atomkette, wenn der Kettenabbruch durch Verbrauch der H-Atome erfolgt, keine Hemmung darstellt, und daß überdies die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ neben $H + Cl_2 = HCl + Cl$ bei Zimmertemperatur außer bei ganz extremen Verhältnissen von $(H_2):(Cl_2)$ nicht in Betracht kommt, ist in der Abhandlung II gezeigt worden.

Die Deutung also, die Ritchie und Norrish der Hemmung durch HCl geben, ist bestimmt falsch. Aber die Tatsache dieser Hemmung geht aus ihren Versuchen mit der gleichen Bestimmtheit hervor[1]). Auf der anderen Seite war diese Hemmung in den früheren Arbeiten unseres Instituts[2]) nicht beobachtet worden. Wir haben daher gleich nach Erscheinen der ersten Notiz von Norrish und Rideal in Nature[3]) — November 1932 — Versuche begonnen, um den Widerspruch aufzuklären. Warum darüber erst jetzt berichtet wird, ist in II, S. 241, gesagt worden.

Als Ergebnis der Arbeit sei vorweggenommen, daß sie das experimentelle Ergebnis der von den englischen Kollegen beobachteten Hemmung für die sauerstoffhaltigen Gase voll bestätigt haben, daß sie aber zu einer wesentlich anderen Deutung derselben geführt haben und von da aus zu der Möglichkeit, die scheinbar so widerspruchsvollen Ergebnisse der Chlorknallgasarbeiten der verschiedenen Schulen durch ein gemeinsames Schema zu beschreiben.

Die Durchrechnung des gesamten Versuchsmaterials in diesem Sinne soll in einer folgenden Abhandlung V gebracht werden. Hier wollen wir nur über unsere Versuche und deren Berechnung berichten.

Versuchsanordnung.

Bodenstein und Dux[4]) hatten zur Verfolgung des Umsatzes das Verfahren eingeführt, das Reaktionsgefäß nach jeder Belichtung mit flüssiger Luft zu kühlen. Dabei werden Chlor und Chlorwasserstoff ausgefroren, und der Druck des zurückbleibenden Wasserstoffes gibt ein Maß für den Fortschritt der Reaktion. Ritchie und Norrish erklären das Verfahren für bedenklich, weil in Gegenwart eines inerten Gases ein vollständiges Ausfrieren nicht gewährleistet sei, und weil andererseits beim Wiederanwärmen die langsame Diffusion

[1]) Sie ist inzwischen durch neuere Messungen von Ritchie, J. chem. Soc. London **1937**, 857 erhärtet worden. [2]) Max Bodenstein und W. Dux, Z. physik. Chem. **85** (1913) 297. Nathaniel Thon, Z. physik. Chem. **124** (1926) 327. [3]) Nature **129** (1932) 243. [4]) Max Bodenstein und W. Dux, Z. physik. Chem. **85** (1913) 297.

keine vollkommene Mischung erlaube. Das sind zwei völlig unberechtigte Vorwürfe: in einem allseitig mit flüssiger Luft umgebenen Gefäß von ein paar Zentimeter Durchmesser ist das Ausfrieren — natürlich mit Ausschluß der schädlichen Räume, die sich leicht klein genug halten lassen — in weniger als 1 Minute vollständig, und wenn beim Wiederanwärmen ein dem Querschnitt des Gefäßes fast völlig

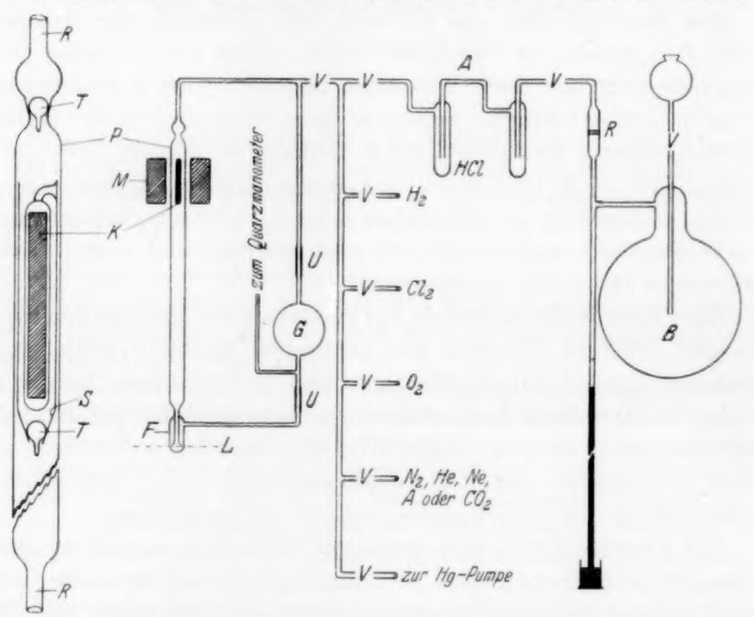


Abb. 1. Links herausgezeichnet die Pumpe nach LIVINGSTONE: *R* Ringleitung, *T T* Ventile, *S* Kolben, *K* Eisenkern. Hauptteil der Abbildung: *M* Magnet zur Bewegung des Kernes *K*. *F* Ausfriergefäß, das nur bis *L* gekühlt wird, *G* zylindrisches Reaktionsgefäß bei den Hauptversuchen aus Quarzglas, 87 cm³, mit planen Fenstern von 33 mm Abstand, *U U* Übergangsstücke Quarz-Thüringerglas, *V V* Glasventile, *B* Kolben zur Entwicklung von *HCl*, *R* Glasfritte. *HCl* Vorrat von flüssigem *HCl*, in CO_2-Kühlung, nach Fraktionierung bei *A* abgeschmolzen.

ausfüllender Glaskörper elektromagnetisch ein paar Mal auf- und abbewegt wird, so ist wahrhaftig nicht einzusehen, wie die Mischung unvollkommen bleiben soll. Zudem haben ja mehrere Arbeiten unseres Instituts, bei denen ganz andere Analysenmethoden benutzt wurden[1]), durchaus keine abweichenden Ergebnisse geliefert.

[1]) MAX BODENSTEIN und WALTER UNGER, Z. physik. Chem. **117** (1925) 242. MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, Abhandlung I dieser Reihe.

Aber wir haben trotzdem die Methode etwas modifiziert. Denn das Ausfrieren von Chlor und Chlorwasserstoff auf den Gefäßwänden könnte diese vielleicht in ihrer Wirksamkeit gegenüber den Zwischenstoffen der Reaktion ändern, und da wir heute wissen, wie stark diese Einflüsse den ganzen Habitus der Reaktion beeinflussen können, so kühlten wir nicht das ganze Reaktionsgefäß, sondern nur ein kleines, in einer Ringleitung eingebautes Ausfriergefäß, das die Gase, von einer Zirkulationspumpe nach LIVINGSTONE[1]) umgetrieben, passierten. Das lag natürlich weit außerhalb des belichteten Reaktionsgefäßes; dessen Wände waren also einem Temperaturwechsel nicht ausgesetzt.

Das Ausfriergefäß wurde jeweils nur bis zu einer bestimmten Höhe in flüssige Luft getaucht. Das gekühlte Volum war dabei so klein, daß seine Abkühlung bei 1 Atm. H_2 im System nur eine Druckabnahme von 0·1 bis 3·0 mm je nach dem Gesamtdruck des Wasserstoffes hervorrief. Die Kleinheit dieser Korrektur hatte den Vorzug, daß die genaue Temperatur des Kühlbades nicht ermittelt zu werden braucht und die durch deren Schwankungen bedingten Fehler im Wasserstoffdruck viel kleiner waren als seine sonstige Unsicherheit ($\pm$ 0·2 mm).

Die Pumpe lief dauernd, auch während der Belichtungen. Es wurde so jeder schädliche Raum vermieden. Sie hat sich vorzüglich bewährt. Übrigens wurde einmal auch ein Versuch ohne Pumpe gemacht — mit abgeschmolzener Pumpleitung — und mit Ausfrieren im Reaktionsgefäß (Methode DUX), im übrigen unter gleichen Bedingungen wie ein Versuch mit laufender Pumpe (Methode LAUNER). Das völlige Parallelgehen beider Versuche führt die Bedenken von RITCHIE und NORRISH ad absurdum.

Tabelle 1 gibt die Beobachtungen.

Tabelle 1. Versuche 18 und 18a. O_2 = 25·0 mm. Cl_2 = 150·0 mm.

t	$H_2 + O_2$ mm	Methode DUX bei ° abs.	Methode DUX H_2 293° abs.	Methode LAUNER H_2 293° abs.
ohne Cl_2	59·0	85·2	149·8	150·1
0	59·9	86·3	150·1	149·5
5	54·6	87·2	133·0	133·2
15	47·6	87·9	111·7	112·7
35	40·4	88·6	90·1	89·1
55	35·5	89·0	75·6	75·9
95	30·0	89·5	59·7	59·9

[1]) R. LIVINGSTONE, J. physic. Chem. **33** (1929) 955.

Von der Versuchsanordnung ist sonst nicht mehr viel zu sagen. Abb. 1 gibt sie schematisch wieder. Zur Belichtung diente eine Nitralampe von 1000 Watt („Osram Kinolampe"). Sie brannte mit einigen Eisenwiderständen an der städtischen 220 Volt-Leitung, recht konstant mit $4{\cdot}51 \pm 0{\cdot}01$ A. Das Wellengebiet um 4360 Å wurde ausgesondert durch eine 5 cm dicke Schicht von Ferrosulfatlösung und 2 mm des Blauglases BG 1 von Schott und Genossen, Jena. Das Licht wurde durch eine Linse parallel gemacht. Eine Bestimmung seiner Intensität und der Absorption im Chlor wurde mit einem gegen eine Lampe von Bureau of Standards Washington geeichten System von Thermosäule und Galvanometer vorgenommen.

Von den Gasen wurde das Chlor einer Bombe entnommen, Wasserstoff und Sauerstoff elektrolytisch aus Kalilauge erzeugt, und alle drei wurden — der Wasserstoff nach Behandlung mit warmem Palladiumasbest — mit Schwefelsäure getrocknet und über Schwefelsäure gespeichert. Chlorwasserstoff wurde aus mehrfach umkristallisiertem, von Brom und Jod freiem Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure im vorher leergepumpten Kolben entwickelt, mit Schwefelsäure getrocknet, kondensiert und mehrfach fraktioniert, um endlich als Flüssigkeit von $1^1/_2$ Atm. Dampfdruck in CO_2-Kühlung aufbewahrt zu werden.

N_2, A, Ne, He wurden Stahlflaschen mit sehr reinem Material entnommen, mit starker Lauge gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und durch heißes Kupfer von etwaigem Sauerstoff befreit. Sie wurden nicht gespeichert, die nötigen Mengen wurden vielmehr den Gasströmen unmittelbar entnommen. Reinheit des Spektrums (insbesondere bei den schwer anzuregenden Edelgasen), auch Zusetzen zu einer mit geschwächter Belichtung in Gange gehaltenen Umsetzung von sehr sauerstoffarmen Chlorknallgas zeigte ihre Freiheit von Sauerstoff. CO_2 wurde nach Entnahme aus einer zu zwei Drittel entleerten Stahlflasche nur mit Schwefelsäure getrocknet.

Ergebnisse der Versuche.

Die Messungen ergaben zuerst stark schwankende Geschwindigkeiten, einen außerordentlich starken Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Fortschreiten der Umsetzung und die gleiche Erscheinung, wenn das System nach einigem Umsatz oder nach Einführung von HCl für längere Zeit ruhig stehen gelassen wurde. Diese Versuche wurden in verschiedenen Gefäßen aus Quarz-

glas ausgeführt, nicht in dem, das zu den endgültigen Messungen diente. Ein paar Beispiele gibt Tabelle 2, in der als Maß für die Geschwindigkeit die Konstante von BODENSTEIN-DUX

$$k = \frac{\Delta x / \Delta t \cdot [O_2]}{[Cl_2]^2}$$

benutzt wird — ohne daß damit gesagt sein soll, daß sie bei normal verlaufendem Versuch konstant sein sollte.

Tabelle 2.

Großes Gefäß $O_2 = 25$. $Cl_2 = 175$.			Kleines Gefäß I $O_2 = 20$. $Cl_2 = 150$.					
t	H_2	$k_{BD} \cdot 10^3$	t	H_2	$k_{BD} \cdot 10^3$	t	H_2	$k_{BD} \cdot 10^3$
0	175		0	150		0	150	
10	149	80	10	131	198	10	131	198
30	124	63	30	118	84	30	109	152
60	102	45	60	116	12	50	95	124
100	85	39	100	115	1·1	80	82	116
160	69	37				120	71	94
0¹)	244¹)							
20	241	2						
40	238	3						

¹) 24 Stunden stehen gelassen, mehr $H_2 + Cl_2$ zugegeben.

Kleines Gefäß II $O_2 = 25$. $Cl_2 = 150·0$			Kleines Gefäß II $O_2 = 10$. $HCl = 150$			$O_2 = 25$. $Cl_2 = 150$		
t	H_2	k_{BD}	t	H_2	k_{BD}	t	H_2	k_{BD}
0	150		0	150		0³)	150	
5	136	343	3	130	344	30	136	61
15	116	320	9	109	245	60	124	59
36	97	193	24	83	187	100	111	56
58	83	203				140	100	64
0¹)	82		0²)	68				
30	48	64	30	58	165			
51	74	74	50	49	165			
81	70	64	80	40	141			
121	66	58	110	34	140			

¹) 14¹/₂ Stunden stehen gelassen.
²) 14¹/₂ Stunden stehen gelassen.
³) Vor $t = 0$ 48 Stunden mit 150 mm HCl stehen gelassen.

Bei der Fortführung dieser Messungen zeigte es sich dann, daß die Unregelmäßigkeiten und die Verstärkung der hemmenden Wirkung des HCl in dem Maße verschwanden, als es gelang, die Oberfläche der Quarzgefäße und der Verbindungsrohre von den beim Zusammen-

schmelzen entstehenden weißen Beschlägen zu befreien und bei Änderungen am Apparat davon frei zu halten. Die Geschwindigkeiten wurden dabei reproduzierbar, aber immer nur innerhalb etwa $\pm 20\%$. Wir haben trotzdem eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, und zwar mit sehr weitgehender Änderung der Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer, $[H_2]$ 598—8, $[Cl_2]$ 495—40, $[HCl]$ 10—743 mm, auch solche mit Zusatz verschiedener Fremdgase, um so den Einfluß der einzelnen Faktoren auf die Geschwindigkeit unter möglichst variierten Bedingungen kennen zu lernen.

Berechnung der Versuche.

Für die Berechnung haben wir dann ein Schema benutzt, das soweit möglich den scheinbar so wechselnden Versuchsergebnissen der zahlreichen Laboratorien Rechnung trägt, in denen die Reaktion in den letzten Jahrzehnten studiert worden ist. Wir wollen es zunächst summarisch geben, dann seine einzelnen Reaktionen erläutern und deren Auftreten, soweit das möglich ist, anderweit belegen und endlich zeigen, wie weit es die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung darstellt.

Das Schema ist folgendes:

1. $Cl_2 + E = 2Cl$
2. $Cl + H_2 = HCl + H$
3. $H + Cl_2 = HCl + Cl$
4. $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$
5. $Cl + O_2 + HCl = HO_2 + Cl_2$
6. $Cl \rightarrow$ Wand,

schnell gefolgt von Cl(Wand) $+ Cl = Cl_2$
oder von Cl(Wand) + Verunreinigung = Produkt.

Das nach 4. und 5. gebildete HO_2 reagiert weiter auf drei Wegen:

I	II	III
7. $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$	8. $HO_2 + Cl_2 = HCl + ClO_2$	9. $HO_2 + HCl = H_2O_2 + Cl$
10. $H_2O_2 + Cl = H_2O + ClO$	11. $ClO_2 + H = HCl + O_2$	10. $H_2O_2 + Cl = H_2O + ClO$
12. $ClO + H = HCl + O$		12. $ClO + H = HCl + O$
13. $O + 2HCl = H_2O + Cl_2$		13. $O + 2HCl = H_2O + Cl_2$
Σ*): $H + Cl + O_2 + HCl + H_2 = 2H_2O + Cl_2$	Σ*): $2H + Cl_2 = 2HCl$	Σ*): $2H + O_2 + 2HCl = 2H_2O + Cl_2$

*) einschließlich $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$. Für die Bildung von HO_2 nach 5. gilt ähnliches, wie leicht zu sehen ist.

Vielleicht sind 12 und 13 besser so zu formulieren:

$$12'.\quad ClO + H + M = HClO + M$$

$$13'.\quad HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Der Erfolg wäre in jeder Hinsicht derselbe.

Zu diesem Schema sind mehrere Erläuterungen nötig. Kaum mehr zu 1 bis 3. 1 ist durch die Erkenntnisse über die Spektren festgelegt, hier ist allenfalls zu betonen, daß das angeregte *Cl*-Atom, das neben dem normalen im Dissoziationsakt entsteht, sich in der Wirkung von diesem nicht unterscheidet, weil beide erst nach gegen 10^4 Stößen mit H_2 reagieren. 2 und 3 sind die heute über jeden Zweifel erhabenen Reaktionen der Atomkette, die ja übrigens auch dadurch experimentell sicher gestellt sind, daß sie ebenso wie durch 1 durch anderweit erzeugte oder von außen eingeführte *H*-Atome[1]) oder *Cl*-Atome[2]) in Gang gesetzt werden können. Es mag hierzu nochmals gesagt werden, daß Reaktion -2: $H + HCl = H_2 + Cl$ selbst bei recht extremen Konzentrationsverhältnissen nicht in Betracht kommt, einmal, weil sie bei Zimmertemperatur etwa 250 mal langsamer geht als 3 (bei $[Cl_2] = [HCl]$), und andererseits, weil bei Kettenabbruch durch eine Reaktion, die *H*-Atome verbraucht (4, aber auch die hier nicht in Betracht kommende $H \rightarrow$ Wand), eine fehlerfreie Durchrechnung des Schemas ergibt, daß das der Reaktion -2 entsprechende Glied $-k_{-2} I_{\mathrm{abs.}} [HCl]$ durch ein $+k_{-2} \cdot I_{\mathrm{abs.}} \cdot [HCl]$ kompensiert wird.

4 ist die Reaktion, die in einer Mischung von H_2, O_2 und wenig *Hg*-Dampf bei Einstrahlung der Resonanzlinie des *Hg*, 2537 Å, zur Bildung von H_2O_2 und H_2O führt, indem das HO_2 dann mit H_2 weiter reagiert, entweder nach Reaktion 7 oder nach $HO_2 + H_2 = H_2O + OH$, $2OH + M = H_2O_2 + M$[3]). Es wäre naheliegend (und wird noch in der jüngsten Zeit ausgeführt), beide Reaktionen in einer trimolekularen Reaktion zusammenzufassen, etwa nach: $H + O_2 + H_2 = H_2O + OH$. Das ist nicht statthaft, weil die bei stark sauerstoffhaltigem Chlorknallgas feststellbare Ausbeute an H_2O einem völlig anderen Gesetz

[1]) E. Böhm und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **119** (1926) 385.

[2]) St. Bogdandy und M. Polanyi, Z. Elektrochem. **33** (1927) 554.

[3]) Hugh S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2840. A. L. Marshall, J. physic. Chem. **30** (1926) 1078. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2763; **54** (1932) 4460. J. R. Bates und Hugh S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2438. J. R. Bates und D. J. Salley, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110, 426. W. Frankenburger und H. Klinkhardt, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 421.

folgt wie die an HCl. Das ist von Bodenstein und Schenk[1]) dargelegt worden. Es soll hier nicht nochmals ausgeführt werden, aber es mag hinzugefügt sein, daß die Wirkung von O_2 und von indifferenten Gasen, die völlig analog dem H_2, Cl_2, HCl die kettenabbrechenden Vorgänge verstärken, gar nicht anders zu verstehen ist, als daß alle diese Molekeln als Dreierstoßpartner zur Stabilisierung der Molekel HO_2 dienen, die dann natürlich schnell den weiteren Umsetzungen anheimfällt, an denen nur H_2, Cl_2 und HCl, aber unmöglich O_2, N_2 oder Edelgase beteiligt sein können.

In 4 wirken also als Dreierstoßpartner M einmal H_2, Cl_2, HCl und O_2, dann etwa zugesetzte Fremdgase und schließlich auch die Gefäßwand. Wir nennen die spezifischen Konstanten k_{4H_2}, k_{4Cl_2} ... k_{4W}. In der unten aufgeführten Geschwindigkeitsgleichung treten sie nicht selbst auf, sondern ihr Verhältnis zu k_{4HCl}, das die größte von ihnen ist; wir bezeichnen dort k_{4H_2}/k_{4HCl} als k'_{4H_2} und die anderen analog.

Für Reaktion 5 wurde bisher, nach dem Vorgang von Thon[2]) eine der Reaktion 4 analoge Umsetzung $Cl + O_2(+M) = ClO_2(+M^*)$ angenommen. Daß diese Annahme Bedenken unterliegt, die nur durch etwas gezwungene Vorstellungen zu beheben sind, darauf haben Bodenstein und Schenk[3]) hingewiesen: O_2 hemmt die $COCl_2$-Bildung, die ebenfalls über Cl-Atome geht, nicht, wenigstens nicht, indem es die Cl-Atome wegfängt, wie es die Reaktion $Cl + O_2$ auch hier tun müßte, wenn sie es beim Chlorknallgas tut.

Wir haben deswegen die Reaktion 5 eingeführt. Sie ist zunächst eine Annahme. Sie läßt sich aber experimentell prüfen. Daß HO_2 mit H_2 zu H_2O_2 wird, ist nach dem oben dargelegten sicher. Ebenso sicher ist, daß das H_2O_2 leicht durch Cl-Atome zu Wasser umgesetzt wird[4]), und im Lichte dieser Tatsachen ist die Umsetzung zwischen Cl_2, HCl, O_2 und Licht nichts weiter als ein sensibilisierter Deacon-Prozeß: $O_2 + 4HCl = 2H_2O + Cl_2$. Als solcher ist die Umsetzung schon vor längerer Zeit von Weigert[5]) beobachtet worden.

Wir haben sie nochmals in unserem Gerät durch folgenden einfachen Versuch nachgewiesen: 405 mm Cl_2, 536 mm HCl und 404 mm

[1]) Max Bodenstein und Peter W. Schenk, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420. [2]) Nathaniel Thon, Z. physik. Chem. **124** (1926) 327. [3]) Max Bodenstein und Peter W. Schenk, loc. cit. [4]) Nach Beobachtungen von Dr. Hamann, siehe Max Bodenstein und Peter W. Schenk, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 440. [5]) Fritz Weigert, Ann. Physik IV. **24** (1907) 243.

O_2 wurden mit einer Quecksilberlampe durch eine 1 mm starke Scheibe von gewöhnlichem Glas 16 Stunden lang intensiv bestrahlt. Dann wurde alles Kondensierbare ausgefroren, die Abnahme des O_2-Druckes betrug 22·4 mm. Dann wurde die Ausfrierfalle mit CO_2 gekühlt und auf 0 mm abgepumpt, wobei Cl_2, HCl und sicherlich einiges H_2O weggenommen wurden. Wiederanwärmen der Falle gab einen H_2O-Druck von 16·8 mm, entsprechend dem Dampfdruck des flüssigen Wassers bei Zimmertemperatur. Das ist natürlich weniger als dem verschwundenen Sauerstoff entspräche, aber zum qualitativen Nachweis der Reaktion mehr als ausreichend. Belichtung von $HCl + O_2$ ohne Cl_2 gab ganz unerhebliche Druckänderung.

Herr Dr. KHODSCHAIAN hat dann auf unsere Bitte auch noch einige Versuche gemacht zur Prüfung der Frage, ob sich aus Cl_2, HCl, O_2 und Licht H_2O_2 erhalten läßt. Natürlich konnte es sich dabei nur um Spuren handeln, die der Zerstörung durch die Reaktion $Cl + H_2O_2 = H_2O + ClO$ entgangen sind, genau so wie NORRISH aus strömendem belichtetem Chlorknallgas kleine Mengen H_2O_2 erhalten konnte[1]). Das ist in der Tat gelungen. Ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen Cl_2, O_2 und HCl strömte mit etwa $^1/_2$ l je Minute durch ein zylindrisches Glasgefäß von 250 cm³, das aus etwa 15 cm Entfernung von einer Heraeus-Quarzlampe bestrahlt wurde. Von da ging es durch Titansulfatlösung. Es trat schnell eine Gelbfärbung auf, die nach 5 Minuten einer Menge von etwa 5 mg H_2O_2 entsprach, wie durch colorimetrischen Vergleich mit einer Lösung bekannten Gehaltes ermittelt wurde. Eine Änderung der Ausbeute durch Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf etwa 50° oder Abkühlen auf etwa −20° trat nicht ein, doch wurde diese Frage nur sehr oberflächlich, und die nach etwaiger Abhängigkeit von den Konzentrationen der Teilnehmer gar nicht geprüft, da uns nur der qualitative Nachweis des Auftretens von H_2O_2 interessierte.

Das nach 4 und 5 gebildete HO_2 reagiert nun auf drei parallelen Wegen weiter, wie das schon von BODENSTEIN und SCHENK[2]) aus den Messungen des gebildeten Wassers abgeleitet wurde. Aber die einzelnen Umsetzungen dieser drei Wege sind jetzt ein wenig anders zu formulieren. KORNFELD[3]) hat kürzlich gezeigt, daß nichts im Wege steht, auch im reagierenden Chlorknallgas eine Bildung von H_2O_2 durch die

[1]) R. C. W. NORRISH, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 461. [2]) MAX BODENSTEIN und PETER W. SCHENK, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420. [3]) G. KORNFELD, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 236.

Reaktion $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ anzunehmen. Wir hatten sie früher verneinen zu sollen geglaubt, weil diese Reaktion das verbrauchte H-Atom regeneriert und so den eben erfolgten Kettenabbruch rückgängig macht. Das Bedenken entfällt, wie KORNFELD zeigte, dadurch, daß das so gebildete H_2O_2 seinerseits zwei Ketten abbricht, wie das BODENSTEIN und SCHENK für HO_2 postulierten. Der eine von uns (B). kann dem hinzufügen, daß es, ausgehend von der so rehabilitierten „MARSHALLschen Kette", eben der Reaktion 7: $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$, möglich ist, die Messungen von FRANKENBURGER und KLINKHARDT[1]) sehr exakt quantitativ zu beschreiben und, soweit das Material dazu ausreicht, auch die von BATES[2]) und die einer vor einiger Zeit im hiesigen Institut gemachten Arbeit von HEIMSOETH[3]).

Danach kann an der Realität der oben unter 7 ausgeführten Reaktion nicht gezweifelt werden. Daß die analoge 9 als Folge von 5 real ist, wurde oben schon dargelegt; auch hier ist es, aus denselben Gründen wie oben bei 4 + 7, unstatthaft, beide zu einer zusammenzuziehen. Für 8 kann nur angeführt werden, daß sie plausibel ist, und daß irgendeine Reaktion von HO_2 mit Cl_2 statthaben muß, die kein H_2O produziert, wie das aus der Abhängigkeit der Wasserausbeute von den Konzentrationen von H_2, Cl_2 und HCl folgt.

Für die Umsetzungen des H_2O_2 und des ClO_2 war bei KORNFELD offen gelassen, ob sie mit Cl- oder H-Atomen stattfinden. Im obigen Schema ist für H_2O_2 nur das Cl-Atom, für ClO_2 nur das H-Atom genannt. Auch dafür lassen sich ganz bestimmte experimentelle Gründe anführen. Die Umsetzung von H_2O_2 mit H vollzieht sich — bei Zimmertemperatur — mäßig leicht. Sonst würde ja die Darstellung von H_2O_2 über die H-Atome nicht mit so relativ guter Ausbeute möglich sein; zudem hat GEIB[4]) durch Messungen festgestellt, daß sie die recht erhebliche Aktivierungswärme von 4·5 kcal besitzt, und endlich sind im reagierenden Chlorknallgas außer bei kaum jemals realisierten sehr großen Wasserstoffüberschüssen viel mehr Cl- als H-Atome vorhanden.

Umgekehrt ist für die Zerstörung des ClO_2 das H-Atom angesetzt worden, und ebenso für die des ClO. Das erstere folgt aus den

[1]) W. FRANKENBURGER und H. KLINKHARDT, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 421. [2]) J. R. BATES und D. J. SALLEY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110. [3]) W. HEIMSOETH, Diss. Berlin 1927. [4]) K. H. GEIB, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 161.

Beobachtungen von KISTIAKOWSKI[1]) über den photochemischen Zerfall von Chlormonoxyd, auch aus denen von BEAVER und STIEGER[2]) über die analoge thermische Reaktion. Das Chlormonoxyd zerfällt nach $Cl_2O = ClO + Cl$ und $Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO$. $2ClO$ geben $Cl_2 + 2O_2$, aber nicht ganz ausschließlich, es bildet sich auch etwas ClO_2, das am Absorptionsspektrum deutlich zu erkennen ist und unzweifelhaft für die eigenartige Form der Geschwindigkeitskurve bei der thermischen Reaktion verantwortlich ist. Dies ist also den in relativ hoher Konzentration vorhandenen Cl-Atomen gegenüber widerstandsfähig.

Im belichteten Chlorknallgas ist ClO_2 in keiner Weise nachzuweisen; ihm gegenüber ist es also nicht beständig. Also sind es die H-Atome, die es verbrauchen.

Auch ClO ist den Cl-Atomen gegenüber resistent, wie sich aus der Quantenausbeute bei KISTIAKOWSKIS erwähnter Arbeit und der Deutung derselben durch SCHUMACHER und WAGNER[3]) ergibt.

Danach bleiben nur die H-Atome, die es zerstören, wenn auch in diesem Falle kein experimenteller Beweis für deren Wirksamkeit aufgeführt werden kann.

Daß schließlich nach 13 O-Atome mit HCl prompt reagieren, ist von HARTECK und KOPSCH[4]) gezeigt worden.

Allerdings wäre es auch möglich, die Reaktionen 12 und 13 nach 12′ und 13′ zu formulieren. Aber diese Frage kann vorläufig offen bleiben. Der Erfolg für die Chlorknallgasreaktion wäre ganz der gleiche wie bei 12 und 13.

Es können also so gut wie alle Einzelvorgänge dieses Schemas als experimentell belegt angesehen werden. Wenn man es nun in der üblichen Weise durchrechnet, so heben sich die den Reaktionen 7 bis 13 entsprechenden Glieder weg, nur bleibt von ihnen natürlich die Tatsache zurück, daß sie auf einen Akt $H + O_2 + M$ oder $Cl + O_2 + HCl$ zwei Ketten abbrechen. Die resultierende Gleichung ist

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{2\,k_3 \cdot I_{\mathrm{abs.}} \cdot [Cl_2]}{k_4 \cdot [O_2] \cdot [M] + \frac{k_3 \cdot k_5}{k_2} \cdot \frac{[O_2] \cdot [HCl] \cdot [Cl_2]}{[H_2]} + \frac{k_3 \cdot k_6}{k_2} \cdot \frac{[Cl_2]}{[H_2]}}.$$

[1]) MAX BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKI, Z. physik. Chem. **116** (1925) 371.
[2]) J. J. BEAVER und G. STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 93.
[3]) H.-J. SCHUMACHER und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 199.
[4]) P. HARTECK und U. KOPSCH, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 217.

Das erste Glied des Nenners trägt den Kettenabbrüchen durch die Reaktionen 4 Rechnung, wobei $[M]$ gesetzt ist für:

$$[HCl] + k'_{4\,H_2} \cdot [H_2] + k'_{4\,O_2} \cdot [O_2] + k'_{4\,Cl_2} \cdot [Cl_2] + k'_{4\,N_2} \cdot [N_2] + \cdots + k'_{4\,W}.$$

Das zweite Glied entspricht denen durch Reaktion 5:

$$Cl + O_2 + HCl = HO_2 + Cl_2,$$

und das dritte durch Reaktion 6:

$$Cl \rightarrow \text{Wand}.$$

Die meisten der zahlreichen Summanden des Nenners sind also Repräsentanten von Gasreaktionen; sie müssen Geschwindigkeitskonstanten haben, die fest gegebene Größen sind, also bei allen Untersuchungen dieselben Werte haben. Aber zwei von ihnen entsprechen Wandreaktionen, in $k'_{4\,W}$ fungiert die Wand als Dreierstoßpartner der Reaktion $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$ und in $\frac{k_3 \cdot k_6 \cdot [Cl_2]}{k_2 \cdot [H_2]}$ ist es die Wand, die in $Cl \rightarrow$ Wand die Chloratome festhält und sie nun mit neu adsorbierten rekombiniert oder durch Umsetzung mit adsorbierten Verunreinigungen verbraucht. Diese Wandwirkungen können ganz außerordentlich verschieden sein je nach den Versuchsbedingungen. Das ist durch unzählige Beobachtungen erwiesen und braucht nicht weiter ausgeführt zu werden. Das erlaubt aber dann, diesen „Konstanten" $k'_{4\,W}$- und k_6-Werte zuzuschreiben, die mindestens von einer Arbeit zur anderen wechseln — und oft auch innerhalb einer Arbeit, wie oben unsere Vorversuche zeigten, und wie es sich so oft in Schwankungen der Versuchsergebnisse ausdrückt, die ohnedies nicht verständlich sind. Diese Möglichkeit gestattet, mit der vorstehend abgeleiteten Gleichung alle die scheinbar so widerspruchsvollen Ergebnisse der Chlorknallgasarbeiten der verschiedenen Laboratorien zu beschreiben. Das soll in der letzten Abhandlung dieser Reihe dargelegt werden. Hier wollen wir nur noch zeigen, daß sie unsere Messungen gut beschreibt, innerhalb ihrer Genauigkeit, die, wie oben erwähnt, trotz der Anwendung aller denkbaren Sorgfalt bei der Durchführung der Versuche nur eine bescheidene ist.

Für die Rechnung ist es bequemer, $k_{4\,HCl}\,[O_2]$ vor den ganzen Nenner zu stellen. Wir setzen gleichzeitig für $\frac{2\,k_3\,I_{\text{abs.}}}{k_{4\,HCl}}$ — was für unsere Versuchsbedingungen statthaft ist — $k \cdot [Cl_2]$ und erhalten dann, mit den Zahlwerten, welche sich für die einzelnen Verhältnisse der Konstanten als zweckmäßig erwiesen haben:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot \frac{[Cl_2]^2}{[O_2] \cdot ([M] + 0{\cdot}0325\,[HCl] \cdot [Cl_2]/[H_2] + 65\,[Cl_2]/[H_2] \cdot [O_2])}$$

$$[M] = [HCl] + 0{\cdot}25\,[H_2] + 0{\cdot}25\,[Cl_2] + 0{\cdot}15\,[O_2] + 0{\cdot}18\,[N_2] + 0{\cdot}10\,[A] + 0{\cdot}05\,[Ne] + 0{\cdot}04\,[He] + 20\,.$$

Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung aller Versuche, die nach Erledigung der Vorversuche ausgeführt wurden, mit Ausnahme solcher, die eine Wiederholung von aufgeführten waren, und einiger, die mit anderen Belichtungsverhältnissen gemacht wurden und unter sich die gleichen Beziehungen aufweisen wie die mitgeteilten. Unter Δt steht jeweils die Dauer der einzelnen Belichtungen in Minuten; in den Überschriften der einzelnen Versuche die Anfangskonzentrationen von Cl_2 und etwaigen Zusätzen und unter H_2 dann die Konzentration des H_2. Alle Konzentrationen sind Millimeter Hg bei der herrschenden Temperatur von 293° abs., die des Sauerstoffes betrug stets 25 mm. Damit sind alle experimentellen Daten gegeben[1]).

k_{BD} ist dann die nach der Gleichung von Bodenstein-Dux berechnete Konstante $k_{BD} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \cdot \frac{[O_2]}{[Cl_2]^2}$, und zwar multipliziert mit 10^5; sie soll einen anschaulichen Überblick geben über die Beeinflussung der Reaktion durch Variation der Konzentrationen der Teilnehmer. k_{BL} ist dann die nach obiger Gleichung berechnete Konstante, und zwar sind hier die angegebenen Zahlen mit 10^1 multipliziert.

Nr. 50. $Cl_2 = 500$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	117	25
1	139	114	27
2	118	98	27
2	102	91	28
2	87	85	29
3	69	76	30
4	48	69	31
4	32	58	31
6	13		

Nr. 51. $Cl_2 = 500$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	75	136	27
1	62	129	29
1·5	44	108	26
2.	26	88	26
2	12	48	22
2·5	3		

Nr. 52. $Cl_2 = 500$, $HCl = 240$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	65	31
4	125	62	33
4	104	51	28
4	89	49	31
6	66	43	30
8	44	37	29
10	22	30	34
10	6		

Nr. 53. $Cl_2 = 360$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	360	98	23
7	328	75	22
12	293	62	21
15	265	51	19
25	245	48	19
16	228	46	20
25	206	42	20
40	181		

Nr. 57. $Cl_2 = 150$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	186	22
7	139	176	26
14	122	142	23
21	107	103	26
32	93	96	20
48	80	84	19
43	71		

Nr. 60. $Cl_2 = 80$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80	253	21
30	64	208	21
30	55	158	18
61	46	154	20
137	33		

[1]) Wenig ausführlicher mitgeteilt in der Dissertation von Herbert F. Launer, Berlin 1934.

Nr. 70. $Cl_2 = 80$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	40	409	30
10	31	322	27
12	24	244	25
20	17	164	20
60	6		

Nr. 71. $Cl_2 = 80$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	20	440	30
7	13	308	26
12	6	233	31
11	2		

Nr. 72. $Cl_2 = 80$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	265	246	29
20	254	169	23
30	246	148	22
60	235	118	20
102	225		

Nr. 74. $Cl_2 = 360$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	113	21
4	128	90	21
5	109	79	22
7	88	66	22
12	66	58	23
13	42		

Nr. 75. $Cl_2 = 360$, $HCl = 240$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	6	29
7	130	49	26
10	108	46	28
13	86	39	26
17	64		

Nr. 77. $Cl_2 = 400$, $HCl = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	52	26
4	137	47	25
6	121	43	25
7	105	40	24
8	90	35	23
15	67		

Nr. 78. $Cl_2 = 300$, $HCl = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	48	23
10	134	43	22
12	118	40	22
15	102	35	20
20	85	32	19
25	68		

Nr. 79. $Cl_2 = 220$, $HCl = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	57	27
15	135	50	25
15	123	46	24
25	107	38	24
40	90		

Nr. 80. $Cl_2 = 400$, $HCl = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	75	48	26
4	63	49	28
6	46	40	23
7	31	34	23
8	18	26	22
11	5		

Nr. 81. $Cl_2 = 300$, $HCl = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	75	48	24
8	62	43	23
9	50	39	19
14	34	30	20
24	16		

Nr. 82. $Cl_2 = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	75	144	23
4	56	129	24
3	44	111	23
4	32	95	24
5	20	74	23
8	6		

Nr. 83. $Cl_2 = 300$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	127	20
4	133	112	21
8	119	99	21
6	103	80	19
8	88	72	19
12	70		

Nr. 84. $Cl_2 = 400$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	128	24
3	127	99	22
3	114	91	23
3	98	77	22
5	80	68	20
6	63		

Nr. 85. $Cl_2 = 220$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	157	22
8	128	131	22
7	115	108	21
10	102	94	21
20	82	75	19
20	69		

Nr. 86. $Cl_2 = 100$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	204	20
14	140	168	20
15	128	128	17
40	117	120	18
61	106		

Nr. 87. $Cl_2 = 400$, $HCl = 578$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	75	36	32
8	58	30	28
10	41	26	28
12	25	21	28
12	13	17	33
13	3		

Nr. 88. $Cl_2 = 400$, $HCl = 578$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	150	40	33
8	130	37	29
10	110	31	28
12	91	30	29
12	75	26	26
13	61		

Nr. 89. $Cl_2 = 400$, $HCl = 578$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	300	39	32
8	281	36	31
10	262	32	29
12	243	28	26
12	228	30	28
13	212		

Nr. 94. $Cl_2 = 400$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	400		
3	384	83	20
5	364	73	20
7	339	70	21
8	320	56	19
10	298	56	21

Nr. 96. $Cl_2 = 400$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	610		
7	576	85	26
10	543	67	24
16	510	54	22
30	468	44	20
55	424	37	20

Versuche mit nachträglichem H_2-Zusatz.

Nr. 91. $Cl_2 = 350$, $HCl = 400$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	51		
7	36	46	31
7	23	41	30
0	74		
8	60	44	31
8	49	38	28
0	151		
9	139	40	28
10	127	36	26
0	396		
12	386	34	27
18	371	32	26
27	353	29	24
28	337	30	26

Nr. 92. $Cl_2 = 350$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	61		
3	40	152	26
3	24	134	29
0	81		
4	65	113	28
7	44	90	27
12	22	74	25
0	86		
9	70	71	24
12	55	59	22
18	27	51	21
0	110		
27	90	46	18
40	70	40	18

Versuche mit Fremdgaszusatz.

Nr. 60. $Cl_2 = 80$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
30	64	253	21
30	55	208	21
61	46	158	18
137	33	154	20

Nr. 61. $Cl_2 = 80$, $N_2 = 558$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
60	64	130	23
60	57	83	21
120	48	67	18
190	40	58	16

Nr. 62. $Cl_2 = 80$, $N_2 = 185$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
30	66	213	23
40	57	159	20
70	48	115	17
120	38	115	19

Nr. 64. $Cl_2 = 80$, $He = 564$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
30	68	179	18
50	57	142	16
45	51	116	15
120	40	106	15

Nr. 66. $Cl_2 = 80$, $Ne = 556$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
25	68	219	23
40	58	158	19
91	46	107	15
150	37	78	12

Nr. 67. $Cl_2 = 80$, $Ne = 186$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
37	65	199	17
55	53	148	16
70	46	114	14
117	37	105	14

Nr. 68. $Cl_2 = 80$, $A = 184$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	80		
22	69	232	22
33	59	178	20
65	49	140	18
123	38	112	16

Nr. 70. $Cl_2 = 80$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	40		
10	31	409	30
12	24	322	27
20	17	244	25
60	6	164	20

Nr. 73. $Cl_2 = 80$, $A = 185$.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
0	40		
22	27	280	23
55	17	193	20
120	8	123	16

Es wurde noch ein Versuch gemacht, in dem CO_2 als Fremdgas zugesetzt wurde, und zwar in einer Konzentration von 550 mm. Die Umsetzung war sehr langsam, die Hemmung entsprach etwa der durch HCl. Aber nach der ersten Messung, die noch glückte, explodierte das Gefäß. Die Deutung ist zweifellos, daß CO_2 durch H zu CO reduziert wird, und daß dies CO dann mit weiterem H CHO gibt, das von FRANKENBURGER[1]) als Formaldehyd und Glyoxal bestimmt werden konnte. Einer dieser reaktionsfähigen Stoffe muß die Explosion veranlaßt haben.

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt, daß die angewandte Berechnung unsere Versuche im ganzen gut wiedergibt, aber doch nicht ohne recht erhebliche Schwankungen der k-Werte. Diese Schwankungen sind einmal durchaus zufälliger Art, ohne daß es möglich wäre, einen Zusammenhang mit den Änderungen der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zu finden. Aber es ist auch ganz allgemein eine gewisse Tendenz vorhanden zum Fall der Konstanten mit Fortschritt der Reaktion. Weder das eine noch das andere hat sich beseitigen lassen durch Wahl anderer Zahlwerte. Beides, insbesondere der häufig auftretende stetige Abfall der k ist zweifellos ein Residuum der anfänglichen ganz groben Störungen unserer Messungen. Wenn man den Abfall in den Reihen vergleicht mit der Größe der Anfangs-k und der gesamten Dauer der einzelnen Messungen, so findet man, daß der Fall stark ist, wenn lange Versuchsdauer mit hoher Anfangs-k zusammentreffen. Nur bei den extrem langsam verlaufenden Versuchen mit Zusatzgasen tritt der Abfall auch auf, wenn die Anfangsgeschwindigkeit nicht besonders hoch ist. Sonst ist die Erfüllung beider Bedingungen nötig, so z. B.

bei Versuch 70: 102′; $k = 30-20$; 96: 118′; $k = 26-20$;
91: 134′; $k = 31-26$; 93: 131′; $k = 26$, $29-18$.

Der Abfall ist unerheblich oder fehlt ganz, wenn eine Bedingung nicht erfüllt ist: 60: 258′; $k = 21-20$;
57: 165′; $k = 21-19$; 53: 140′; $k = 23-20$;
oder andererseits 51: 9′; $k = 25$, $27-31$;
52: 46′; $k = 31-34$; 71: 30′; $k = 30-31$.

Es bleibt ein den Kettenabbruch befördernder Rest von adsorbiertem Gas irgendwelcher Art, wohl HCl, auf der Gefäßwand; wird er gut

[1]) W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **36** (1930) 757.

weggepumpt, so gibt es hohe Anfangs-k, aber sie fallen, weil der Belag sich verstärkt. Wird er weniger gut weggepumpt, so wirkt er von Anfang an kräftiger, aber die Wirkung verstärkt sich nicht.

Es würde dadurch zu den Addenden im Nenner unserer Gleichung noch einer treten, der einer der Reaktion 5 ähnlichen, an der Wand stattfindenden Reaktion entspräche, etwa

$$Cl + O_2 + HCl\,(\text{Wand}) = HO_2 + Cl_2\,(\text{Wand})$$

oder auch 14: $H + O_2 + HCl\,(\text{Wand}) = H_2O + ClO\,(\text{Wand})$.

Wir haben auch mit der Annahme dieser letzteren die Versuche berechnet, und zwar unter Weglassung von 6: $Cl \rightarrow$ Wand, und unter der Annahme, daß das adsorbierte HCl proportional $[HCl]^{0 \cdot 7}$ sei, und daß die H-Atome nur umgekehrt proportional der Quadratwurzel des Gesamtdruckes an die Wand gelangen.

Das gibt ein Glied

$$\frac{k_{11}}{k_{4\,HCl}} \cdot \frac{\alpha}{(\Sigma P)^{1/2}} \cdot [HCl]^{0 \cdot 7},$$

und das lieferte mit dem Wert 20 für den Konstantenbruch — und mit $k'_{4\,H_2}$, $k'_{4\,Cl_2}$ und $k'_{4\,O_2} = 0{\cdot}33$, nicht $0{\cdot}25$ bzw. $0{\cdot}15$ wie oben — eine ganz ähnliche, vielleicht eine Spur bessere Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung, wie die in der Zusammenstellung benutzte Gleichung.

Bedenken gegen die Annahme einer solchen Reaktion bestehen nicht, auch nicht gegen die in ihr liegende unmittelbare Verkoppelung der Wasserbildung und des Kettenabbruches, die oben (S. 275) als unstatthaft bezeichnet wurde, weil sie ja hier als Nebenreaktion zu wenig ins Gewicht fallen würde, um sich in der Wasserausbeute ernstlich bemerkbar zu machen. Aber auf der anderen Seite gibt es keine unabhängigen Hinweise auf sie, die wechselnd wirksame Wandfläche kann sich auch in dem Wandglied, das in $[M]$ verrechnet ist, und in der Reaktion 6: $Cl \rightarrow$ Wand hinreichend bemerkbar machen, wie in den Versuchen der Tabelle 3 der vorhergehenden Abhandlung II, und so schien es uns richtiger, das oben verwendete Schema zu benutzen, für das alle einzelnen Glieder als sicher oder mindestens als höchst wahrscheinlich nachgewiesen werden können.

Daß tatsächlich eine wechselnde Wirksamkeit der Wand und eine Abhängigkeit derselben von der Stärke des Auspumpens und von derartigen Momenten für die Unregelmäßigkeit unserer Messungen als Grund in Betracht kommt, dafür spricht sehr deutlich die Tatsache, daß derartige Erscheinungen in allen Chlorknallgasarbeiten immer

dann besonders stark auftreten, wenn man sich bemüht, gründlich auszupumpen, und daß die „Konstanten" sehr viel sauberer ausfallen, wenn man es unterläßt. Die Beispiele dafür mag die spätere Abhandlung V bringen.

Wenn wir also trotz dieser Unregelmäßigkeiten die verwendete Gleichung als Beschreibung unserer Messungen gelten lassen — und das ist nach dem oben Gesagten zweifellos berechtigt — dann bestätigen diese in vollem Umfange für sauerstoffhaltige Gase die besonders starke hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes, die Ritchie und Norrish zuerst beobachtet haben — ohne daß diese allerdings der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ zugeschrieben werden dürfte — sie bestätigen die hemmende Wirkung des Wasserstoffes, bei dem kleine Konzentrationen bei ihrer Vermehrung naturgemäß zunächst befördernde Wirkung haben, wie beides vor ziemlich langer Zeit von Chapman[1]) und seinen Mitarbeitern gefunden worden war, und sie setzen damit beide Gase in Parallele mit Fremdgasen und natürlich auch mit Chlor, dem noch ausgesprochener als dem Wasserstoff eine mehrfache Funktion zufällt.

Alles findet seine klare Deutung in dem verwendeten Schema, in dem die hemmende Wirkung aller Art von Gasmolekeln als Stabilisierung des HO_2-Radikals im Dreierstoß erscheint, die je nach der Art der einzelnen Molekeln verschieden stark ist, nicht gleich, wie das Bodenstein und Schenk gegenüber ihren bescheidenen Konzentrationsänderungen glaubten annehmen zu dürfen.

Damit stehen die Ergebnisse dieser Arbeit wie die der genannten englischen Autoren in einem scheinbar hoffnungslosen Widerspruch zu den früheren Untersuchungen unseres Instituts, in denen von solchen hemmenden Wirkungen der Reaktionspartner — natürlich vom Sauerstoff abgesehen — nichts bemerkt wurde. Daß das nicht an grundsätzlichen Fehlern in der Ausführung der Versuche auf der einen oder der anderen Seite liegen kann, ist klar. Der Grund des Unterschieds liegt vielmehr in dem Eintreten der Wand als Dreierstoßpartner in die Reaktion $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$, wo sie unter Umständen so stark wirksam sein kann, daß daneben die spezifische Wirkung der einzelnen Gase zurücktritt. Das wird in Abhandlung V dieser Reihe zu zeigen sein.

[1]) D. L. Chapman und L. K. Underhill, J. chem. Soc. London **103** (1913) 496. M. C. C. Chapman und D. L. Chapman, J. chem. Soc. London **123** (1923) 3062.

Bemerkungen zur Abhandlung Ritchie.

Zum Schluß möchte der eine von uns (Bodenstein)[1]) noch ein paar Worte sagen über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Verhältnis zu den Untersuchungen von Ritchie und Norrish, durch die sie veranlaßt wurde. Als die erstere begonnen und abgeschlossen wurde — die Dissertation Launer erschien 1934 — lagen von den letzteren die mehrfach zitierten Abhandlungen aus den Jahren 1932/33 vor[2]). Die beobachtete hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes wird in diesen Arbeiten auf die Reaktion $H+HCl=H_2+Cl$ zurückgeführt, von der in der vorigen Abhandlung II dieser Reihe gezeigt wurde, daß sie bei Zimmertemperatur gar nicht in Betracht kommt. Daneben schrieben die Autoren die Hemmung durch Chlorwasserstoff in sauerstoffhaltigen Gasen der Reaktion zu: $H+O_2+HCl=HO_2+Cl$. Die Reaktion $H+O_2=HO_2$ wurde in diesen Arbeiten als Zweierstoßreaktion geführt, ohne daß eine Fremdmolekel zur Stabilisierung des HO_2 für nötig erachtet wurde. Ferner wurde das ganze Schema aufgestellt und durchgerechnet nur bis zu den Radikalen ClO_2, OH, ClO und HO_2.

Inzwischen ist die weitere Untersuchung von Ritchie[3]) erschienen, in der in stark sauerstoffhaltigen Gasen neben der Ausbeute an Chlorwasserstoff auch die an Wasser ermittelt und berechnet wird. In dem hier aufgestellten Schema sind die Reaktionen $Cl+Cl=Cl_2$, $Cl\rightarrow$ Wand, $Cl+O_2=ClO_2$ als neben den Kettenabbrüchen durch H-Atome mit Recht beiseite gelassen worden. Daneben ist aber auch die Reaktion $H+HCl=H_2+Cl$ ohne irgendwelche Begründung verschwunden. Dagegen ist im Anschluß an die Arbeit von Bodenstein und Schenk für die Bildung von HO_2 die Notwendigkeit der Stabilisierung durch eine dritte Molekel eingeführt worden — mit bevorzugter Wirkung des HCl —, und es sind noch drei neue Reaktionen angesetzt worden:

$$H+O_2+Cl_2=HCl+ClO_2,$$
$$HO_2+H_2=H_2O+OH,$$
$$HO_2+Cl_2=HCl+ClO_2.$$

[1]) Das Folgende wurde erst kurz vor Absendung des Manuskriptes hinzugefügt — das im übrigen seit September 1937 fertig lag. Es ist zur Zeit unmöglich, die Zustimmung meines Mitarbeiters Launer ohne große Verzögerungen einzuholen, ich zeichne es daher, auch wenn ich mich seiner Zustimmung sicher fühle, allein. Bodenstein. [2]) M. Ritchie und R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. London A **140** (1933) 99, 112, 713. [3]) M. Ritchie, J. chem. Soc. London **1937**, 857.

Auch hier also sind wieder die instabilen Radikale *OH* und ClO_2 stehen geblieben, ohne daß die von ihnen zu stabilen Stoffen führenden Reaktionen im Schema berücksichtigt sind. Aber das ist vielleicht ein geringer Fehler gegenüber der Tatsache, daß der Autor die aus diesem Schema abgeleitete Formel nur benutzt, um die Ausbeute an Wasser mit der beobachteten zu vergleichen. Die aus dem Schema abgeleitete Gleichung für die Ausbeute an Chlorwasserstoff wird zwar auch abgeleitet — aber die Berechnung, die zu beachtenswerter Übereinstimmung mit den Beobachtungen führt — geschieht nach der alten Gleichung von Ritchie und Norrish. Da eine derartige Handhabung solcher Berechnungen nicht angenommen werden konnte, hat der Versuch viel Mühe gekostet, die berechnete Gleichung

$$\frac{\Delta[HCl]}{I_{abs.}} = \frac{2\,k_1 k_3 [Cl_2]}{k_4 [O_2] \cdot \left([H_2] + \frac{k_5}{k_4}[Cl_2] + \frac{k_6}{k_4}[HCl] + \frac{k_M}{k_4}[M]\right)}$$

in die benutzte

$$\frac{\Delta[HCl]}{I_{abs.}} = \frac{3{\cdot}77 \cdot 10^4 [H_2] \cdot [Cl_2]}{[O_2] \cdot \{9{\cdot}25\,([Cl_2] + 1{\cdot}7\,[HCl]) + [H_2]([H_2] + 4\,[HCl] + 140)\}}$$

umzuformen, bis sich schließlich herausstellte, daß die letztere mit der ersteren gar nichts zu tun hat, vielmehr die aus dem ganz anderen Schema von Ritchie und Norrish abgeleitete ist.

Ob der Verfasser wirklich geglaubt hat, daß die Reaktionsfolge eine andere ist, wenn sich der Untersuchende für den gebildeten Chlorwasserstoff interessiert, eine andere, wenn das Wasser gemessen werden soll — das wird nicht gesagt. Jedenfalls wirkt eine solche Behandlung dieser Berechnungsweise zusammengesetzter Reaktionen diskreditierend auch für diese und muß schon aus diesem Grunde scharf zurückgewiesen werden.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Azomethin ($-CH=N-$) und Azomethinvinylen ($-CH=CH-CH=N-$).

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. IV.)

Von

Eduard Hertel und **Margot Schinzel.**

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 41.)

1. Die Acceptovariabilität des doppelt gebundenen Stickstoffatoms der Azomethingruppe ist größenordnungsmäßig geringer als die des einfach gebundenen Stickstoffatoms der Amine.

2. Die Übertragung induktiver Wirkungen von Substituenten auf Azomethinstickstoff durch ein System von konjugierten Doppelbindungen ist außerordentlich gering, ein neuer Beweis für die geringe Konduktivität konjugierter Doppelbindungssysteme.

3. Die Vinylengruppe ist im Vergleich zur Phenylgruppe der stärkere Variator.

4. Substituenten wirken von der para-Stellung aus ganz anders auf die chromophoren Eigenschaften der Azomethingruppe als von der para'-Stellung her.

5. Phenylkern und Azomethingruppe wirken als getrennte Chromophore. Mit der Vinylengruppe verschmilzt die Azomethingruppe zu einem Chromophor, der weitgehende Analogie zur Divinylengruppe zeigt.

6. Durch p- bzw. p'-ständige Substituenten erleidet das Dipolmoment (Gruppenmoment) der Azomethingruppe eine Veränderung.

7. Verschiebung der Absorptionsgebiete und der elektrischen Ladungsverteilung gehen nicht symbat.

8. Von der Azomethingruppe des Nitrobenzalanisidins im ersten Absorptionsgebiet absorbiertes Licht ist ohne Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit des Azomethinstickstoffatoms.

Begriffsbestimmungen und Problemstellung.

Das Verhalten der funktionellen Gruppen (Funktionare) der organischen Moleküle kann weitestgehend bestimmt werden von der Beschaffenheit der anderen Molekülteile; selbst fern vom Funktionar befindliche Atome und Atomgruppen (Variatoren) können von erheblichem Einfluß sein, wenn die Bindeglieder zwischen Variator und Funktionar als Wirkungsüberträger fungieren. Die Wirkung des Variators auf den Funktionar hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab: 1. der Fähigkeit des Variators, den Zustand benachbarter Atome zu beeinflussen — „Induktivität“, 2. der Fähigkeit des

Zwischensystems, die Einwirkung weiterzuleiten und auf den Funktionar zu übertragen — „Konduktivität“, 3. der Fähigkeit des Funktionars, seinen Zustand auf die übertragene Einwirkung einzustellen — „Variabilität“. Durch Änderung des Variators (Substitution) wird eine Änderung im Zustand des Funktionars hervorgerufen. Diese Änderung kann sich in verschiedener Weise äußern.

1. Es kann die Festigkeit der Bindungen innerhalb des Funktionars geändert werden, so daß die Fähigkeit, einen Bestandteil abzugeben, geändert wird — „Donovariabilität“.

Beispiel: Die Fähigkeit der Methoxygruppe in 2,6-Dinitroanisolderivaten, ihre Methylgruppe an Dimethylanilinderivate abzugeben, hängt in hohem Maße von den para-ständigen Substituenten ab[1]).

2. Es kann die Neigung eines Atoms im Funktionar, eine zusätzliche Bindung einzugehen, geändert werden — „Acceptovariabilität“.

Beispiel: Die Fähigkeit der Dimethylaminogruppe in Dimethylanilinderivaten, eine dritte Methylgruppe unter Bildung eines Ammoniumkomplexes zu addieren, hängt in hohem Maße von den Substituenten ab[2]).

3. Es kann die elektrische Ladungsverteilung im Funktionar geändert werden, was in einer Änderung des Gruppenmomentes zum Ausdruck kommt — „Elektrovariabilität“.

Beispiele: Durch para-ständige Substituenten können in der Vinylengruppe des Stilbens und in der Azogruppe des Azobenzol Dipolinkremente erzeugt werden. Die im unsubstituierten Molekül unpolaren Gruppen $-CH=CH-$ und $-N=N-$ werden durch Variatoren in einen polaren Zustand (1 bis $3D$) übergeführt[3]). Die Dimethylaminogruppe des Dimethylanilins erfährt durch paraständige Substituenten eine Veränderung ihres Dipolmomentes, die symbat mit der Änderung ihrer Reaktionsfähigkeit geht[4]).

4. Es kann die Fähigkeit des Funktionars (Chromophor), Licht zu absorbieren, geändert werden — „Chromovariabilität“.

Beispiel: Die Absorptionsgebiete der Vinylen-, Divinylen- und Azogruppe sowie anderer ungesättigter Systeme erleiden durch Varia-

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. Elektrochem. **45** (1939) 405. [2]) E. Hertel und J. Dressel, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 281; **29** (1935) 178. [3]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261. [4]) E. Hertel und E. Dumont, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139.

toren weitgehende Veränderungen, die sowohl in der Verschiebung ihres Wellenlängenbereiches (chromolatorische Wirkung der Variatoren) als auch in einer Veränderung ihrer Breite und Höhe bestehen können.

Es erhebt sich die Frage, ob zwischen den verschiedenen Arten der Variabilität der Funktionare einfache Beziehungen von allgemeiner Gültigkeit bestehen, oder ob beispielsweise Elektrovariabilität und Chromovariabilität unabhängig voneinander sind. Von R. WIZINGER[1]) ist die Ansicht geäußert worden, daß eine Verschiebung der Absorption eine Folge einer elektrostatischen Verschiebung sei, daß Verstärkung des polaren Gegensatzes innerhalb einer chromophoren Gruppe vom Typus $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-CH=N-$ durch Einführung von Substituenten oder durch Einwirken von Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante „Vertiefung" der Farbe hervorrufen würde. Es hat sich erwiesen, daß die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Wirkungen, die Substituenten auf Funktionare hervorrufen, nicht so einfacher Natur sind, und daß der chromolatorische Einfluß von Lösungsmitteln durchaus nicht symbat mit der Dielektrizitätskonstante zu gehen braucht[2]). Es ist ja auch in keiner Weise einzusehen, weshalb in einem elektrostatischen Feld die Niveauunterschiede der Elektronen kleiner sein sollten als im feldfreien Raum.

Um die Wirkung studieren zu können, die Variatoren gleichzeitig auf die chemische Reaktionsfähigkeit, die elektrische Ladungsverteilung und die Lichtabsorption ein und desselben Funktionars ausüben, widmeten wir uns der Untersuchung des Benzalanilins und seiner Substitutionsderivate. Die Azomethingruppe $-CH=N-$ hat die Fähigkeit, an ihrem Stickstoffatom Methyljodid anzulagern. Diese Additionsreaktion läßt sich in Alkohol gut verfolgen, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von mittlerer Größe ist, und der Ablauf der Reaktion durch elektrometrische Titration der in Lösung gehenden Jodionen sehr exakt verfolgt werden kann.

Benzalanilin hat ein Dipolmoment, das durch Einführung von Variatoren geändert wird. Über die erzeugten, der Azomethingruppe zuzuschreibenden Inkremente lassen sich zumindest für die Extremfälle sichere Schlüsse über die eingetretene Änderung der elektrischen

[1]) R. WIZINGER, Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn 1933.

[2]) GILBERT N. LEWIS und MELVIN CALVIN, Chem. Rev. **25** (1939) 273.

Ladungsverteilung ziehen. Die chromophoren Eigenschaften der Azomethingruppe werden von den Variatoren stark beeinflußt. Für die meisten Benzalanilinderivate läßt sich eine vollständige Analyse des Absorptionsspektrums durchführen, so daß die Wirkung von Variatoren auf die Absorptionsgebiete des Funtionars recht genau ermittelt werden kann.

Darüber hinaus hat das physikalisch-chemische Studium der Benzalanilinderivate noch ein weiteres Interesse. Vergleichen wir die an Benzalanilinabkömmlingen gewonnenen reaktionskinetischen Meßergebnisse mit denjenigen, die an Anilin und Dimethylanilinderivaten erhalten wurden, so kommen wir zu Aussagen über das Verhalten des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffatoms, das sich in einfacher und doppelter Bindung befindet. Ferner läßt sich durch photochemische Untersuchungen ermitteln, welchen Einfluß Licht, das von der Azomethingruppe absorbiert wird, auf die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffatoms hat. Endlich können vom Benzalanilin paarweise isomere Substitutionsderivate vom Typus

$$A-CH=N-B \text{ und } B-CH=N-A$$

hergeleitet werden, deren vergleichende Untersuchung interessante Aufschlüsse erwarten ließ und erbrachte.

Die Reaktivität des Stickstoffatoms der Azomethingruppe in Benzalanilin- und Cinnamalanilinderivaten.

Die Anlagerung von Jodmethyl an Benzalanilin erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die kommensurabel ist mit der Additionsgeschwindigkeit an Anilin und Dimethylanilin. Für die Reaktionsfähigkeit des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffatoms, das ja für die Annahme der Methylgruppe verantwortlich zu machen ist, ist es also praktisch gleichgültig, ob die beiden anderen, nicht an den Benzolkern gebundenen Elektronenpaare je eine einfache Bindung zu einem Wasserstoff- oder Kohlenstoffatom herstellen oder sich zu einer Doppelbindung in der Azomethingruppe vereinigen. Werden nun aber Substituenten in die Benzolkerne eingeführt, so ergibt sich folgendes: Die Wirkung von Variatoren im Benzalphenylkern ist äußerst gering, d. h. innere Feldwirkungen werden durch die Methingruppe auf das Stickstoffatom in nur sehr geringem Maß weitergeleitet, trotzdem — wie das Absorptionsspektrum ausweist — eine erhebliche Deformation der Azomethingruppe durch die Variatoren hervorgerufen wird. Durch die Kette der konjugierten Doppel-

bindungen in den Derivaten des Cinnamalanilins wird eine innere Feldwirkung von Variatoren im Cinnamalkern innerhalb der Meßfehlergrenzen überhaupt nicht mehr übertragen.

Bedeutender ist hingegen die Wirkung, die von Variatoren im Anilinkern auf das Azomethinstickstoffatom ausgeübt wird. Diese Wirkung läuft symbat mit der Wirkung der Variatoren auf die Aminogruppe bzw. die Dimethylaminogruppe. Die Nitrogruppe in para-Stellung setzt die Reaktionsfähigkeit herab, die Methoxygruppe erhöht sie. Jedoch ist die Wirkung auf die Azomethingruppe größenordnungsmäßig schwächer (Tabelle 1). Der Quotient aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Benzalanilins und des Benzal-*p*-nitranilins mit Jodmethyl ist 0·03 : 0·0012 = 25, während der Quotient aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Dimethylanilins und des *p*-Nitro-dimethylanilins 0·108 : 0·00012 = 900 ist. Das deuten wir folgendermaßen: Durch Einführung eines Variators in den Anilinkern erleidet die Beanspruchung der Valenzelektronen, die den Kern an das Stickstoffatom der Azomethingruppe binden, eine Veränderung, die sich auf das gesamte Valenzelektronensystem des Stickstoffatoms auswirkt. Es muß ein Ausgleich für den Wechsel in der Beanspruchung erfolgen, die Elektronen weichen gewissermaßen einem Zwang. Sind zwei weitere Elektronenpaare an einfachen Bindungen beteiligt, so erfolgt der Ausgleich hauptsächlich am einsamen Elektronenpaar, dessen Reaktionsfähigkeit dadurch stark verändert wird, wie aus den Arbeiten von E. Hertel und J. Dressel[1]) hervorgeht. Sind hingegen zwei Elektronenpaare zu einer Doppelbindung vereinigt, so weichen diese in erster Linie dem Zwang, während der Zustand des einsamen Elektronenpaares eine geringe Veränderung erfährt. (Elektronen in einfacher Bindung werden durch den Zwang auch gestört, wie in Analogie zum Verhalten der Methoxygruppe zu schließen ist[2]), jedoch dürfte diese Störung größenordnungsmäßig kleiner sein als bei den Elektronen von Doppelbindungen.)

Der Ersatz des Benzalrestes durch den Cinnamalrest setzt die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffatoms der Azomethingruppe auf den dritten Teil herab. Die Vinylengruppe ist also im Vergleich zum Phenylrest der stärkere Variator.

---

[1]) E. Hertel und J. Dressel, loc. cit. [2]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. Elektrochem. **45** (1939) 405.

Tabelle 1. **Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anlagerung** von **Jodmethyl an Azomethinderivate in Alkohol bei 50°.** Substituenten in para-Stellung. Zeit in Minuten.

	k_{50}
$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	0·03
$H_3CO-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	0·03
$O_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	0·014
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-OCH_3$	0·033
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-NO_2$	0·0012
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_5$	0·009
$O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=N-C_6H_5$ . . .	0·008

Die chromophoren Eigenschaften der Gruppen $-CH=N-$ und $-CH=CH-CH=N-$.

Die Analyse der Absorptionsspektren der Benzalanilinderivate ließ sich im allgemeinen in der gleichen Weise durchführen, wie es

Tabelle 2.

Adsorbens in Äthylalkohol	Absorptionsgebiet V_1			
	$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10$
$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	318	100	57	30
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	294	258	103	37
$O_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	274	76	30	37
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-OCH_3$	309	76	13	11
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	266	48	29	62
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-NO_2$	257	54	13	25
$O_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OCH_3$	266	32	20	60
$O_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	222	180	100	50
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-NO_2$	237	48	17	32

bei den Stilbenderivaten geschehen war[1]). Für die Lage der Absorptionsgebiete der substituierten Benzolkerne wurde eine Schätzung vorgenommen, die sich an die Spektren der entsprechend substituierten Anilin- bzw. Toluolderivate anlehnte und dem variochromen Einfluß der Azomethingruppe Rechnung trug. Die durch Subtraktion der Absorptionswirkungen der Nebenchromophore von der experimentell gewonnenen Kurve für die Gesamtabsorption erhaltenen Absorptionsgebiete für die chromophore Azomethingruppe dürften den wirklichen Verhältnissen recht nahe kommen (Tabelle 2, Abb. 1, *1*).

Das Absorptionsspektrum des Benzalanilins läßt sich unter Berücksichtigung der Absorption des Aminobenzolkernes in zwei Absorptionsgebiete zerlegen, die der Azomethingruppe zuzuordnen sind. Die Einführung von Variatoren in die Benzolreste kann die ver-

Tabelle 2.

Absorptionsgebiet V_2				Absorptionsgebiet V_3				
$\nu_{max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$	ν_{max}	ε_{max}	$\int \varepsilon \cdot d\nu$	H	$\mu \cdot 10^{18}$
375	146	80	100					1·55
								3·6
311	150	55	35	366	146	80	100	4·15
399	86	etwa 30	17					
								2·65
347	46	14	26	402	100	50	23	5·00
375	30	19	64					
320	58	33	57					6·9
318	40	24	60	367	65	22	35	8·6

[1]) E. Hertel und H. Lührmann, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261.

schiedenartigste Wirkung auf die Absorptionseigenschaften der Azomethingruppe hervorrufen.

Führt man die Variatoren $-OCH_3$, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$ in para-Stellung zum Stickstoffatom ein, so wird das erste Absorptionsgebiet der Azomethingruppe zwar nach Rot verschoben, jedoch werden seine Wertzahl und ε_{max} herabgedrückt, und das zweite Absorptionsgebiet wird ganz oder doch sehr stark zum Verschwinden gebracht. Beim Benzal-*p*-nitranilin, anscheinend auch beim Benzal-*p*-methoxyanilin rückt ein drittes Absorptionsgebiet aus dem tieferen Ultraviolett heran (Abb. 4, 5, 6).

Bei Einführung eines Variators in para-Stellung zum Methinkohlenstoffatom findet ebenfalls eine Verschiebung der Absorption nach Rot statt, jedoch zeigt sich hier ein sehr charakteristischer Unterschied in der Wirkungsweise der Dimethylaminogruppe und der Nitrogruppe. Das Spektrum des *p*-Dimethylamino-benzalanilins enthält nämlich nur noch ein — allerdings stark wirksames Absorptionsgebiet der Azomethingruppe, während das Spektrum des *p*-Nitrobenzalanilins drei Absorptionsgebiete aufweist, die der Azomethingruppe zuzuordnen sind. Hierdurch wird wahrscheinlich gemacht, daß substituierte Benzalanilinderivate in zwei elektromeren Formen auftreten können, von denen in speziellen Fällen die eine so stark überwiegt, daß die Resonanz mit der anderen spektroskopisch nicht in Erscheinung tritt. Bei den Derivaten des Stilbens und Diphenylbutadiens wurde ein Effekt, der auf Mesomerie schließen läßt, nicht gefunden (Abb. 2, 3).

Die Spektren von Benzalanilin, *p*-Nitrobenzalanilin und *p*-Dimethylaminobenzalanilin sind ein charakteristisches Beispiel für das Versagen der Auxochromtheorie von Wizinger. Sowohl das Auxochrom $-N(CH_3)_2$ als auch das Antiauxochrom NO_2 bewirken als paraständige Variatoren eine Farbvertiefung im Sinne Wizingers (Rotverschiebung und Verstärkung der Absorption), obwohl die eine Gruppe den polaren Gegensatz innerhalb der chromophoren Azomethingruppe verstärkt, während die andere ihn verringert.

Substituiert man in beiden para-Stellungen, so ergibt sich folgendes. Im *p*-Nitrobenzal-*p'*-anisidin hat das bei 26500 cm^{-1} liegende langwellige Absorptionsgebiet nur eine Wertzahl von $17 \cdot 10^{-6}$, auch das zweite um 38000 cm^{-1} liegende Absorptionsgebiet erreicht keinen höheren Wert. Hier wirkt die para-ständige Nitrogruppe vorwiegend rotverschiebend, während die para'-ständige Methoxygruppe eine

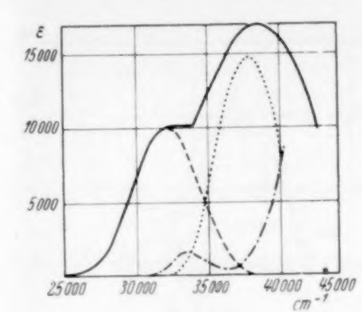


Abb. 1.

Absorptionskurve des Benzalanilins.

1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

Absorptionskurve des Anilins exp.

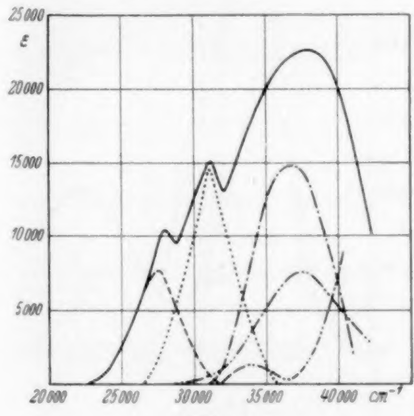


Abb. 3.

Absorptionskurve *p*-Nitrobenzalanilin.

1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

3. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

Absorption des Nitrotoluols.

Absorption des Anilins.

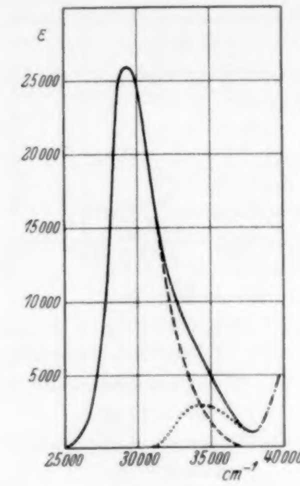


Abb. 2.

Absorptionskurve *p*-Dimethylaminobenzalanilin.

1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

Absorption des Dimethylaminobenzolkerns.

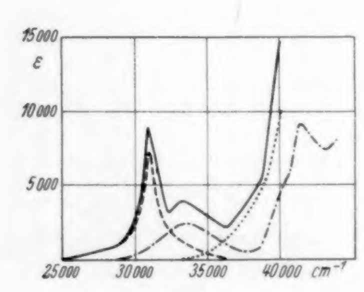


Abb. 4.

Absorptionskurve Benzal-*p*-anisidin.

1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

Absorption des *p*-Anisidins.

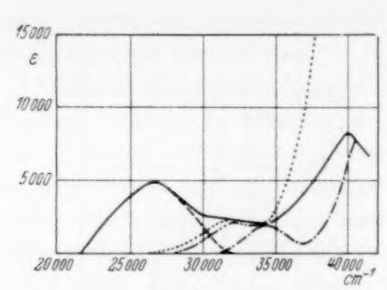


Abb. 5.

——— Absorptionskurve Benzal-*p*-dimethylaminoanilin.

– – – – – – Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

········· Tetramethyl-*p*-phenylendiamin exp.

–·–·–·– Dimethylanilin exp.

–··–·· Absorption des Dimethylanilinkerns mutmaßlich.

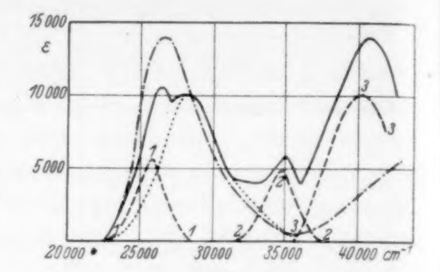


Abb. 6.

——— Absorptionskurve Benzal-*p*-nitranilin.

·–·–·–·–· *p*-Nitranilin exp.

–·– Abgeschätzte Absorption des Nitranilinkerns.

– – – – – – Absorptionsgebiete der Azomethingruppe.

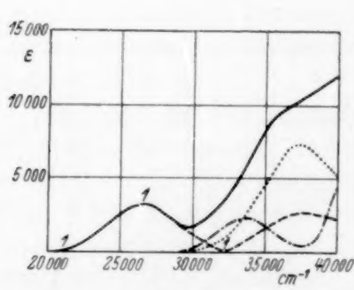


Abb. 7.

——— Absorptionskurve *p*-Nitrobenzal-*p'*-anisidin.

– – – 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

– – – – – – 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

········· Nitrobenzol exp.

–·–·–·– Anisol exp.

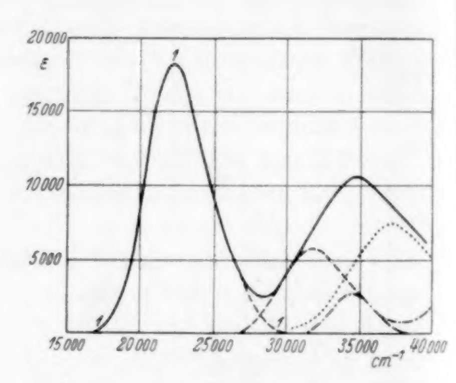


Abb. 8.

——— Absorptionskurve *p*-Nitrobenzal-*p'*-dimethylaminoanilin.

– – – 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

– – – – – – 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

········· Absorption des Nitrobenzolkerns (übernommen).

–·–·–·– Absorption d. Dimethylaminobenzolkerns (abgeschätzt).

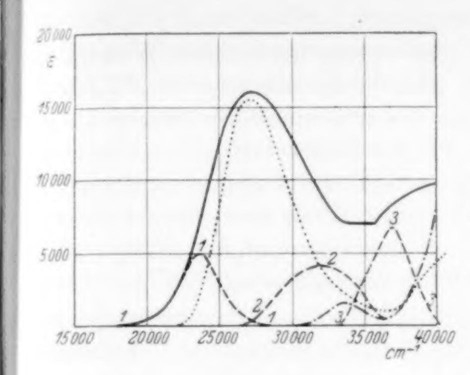


Abb. 9.

——— Absorptionskurve *p*-Dimethylaminobenzal-*p*'-nitranilin.

1 — 1 — 1 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

2 — — 2 — — 2 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

3 — — 3 — — 3 3. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.

·········· *p*-Nitranilin exp.

—·—·—·— Dimethylanilin exp.

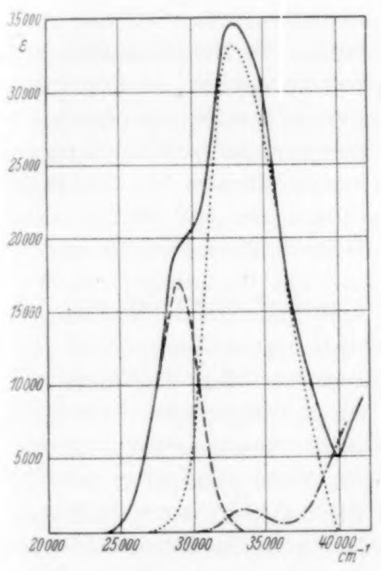


Abb. 10.

——— Absorptionskurve Cinnamalanilin.

— — — 1. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.

·········· 2. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.

—·—·—· Anilin exp.

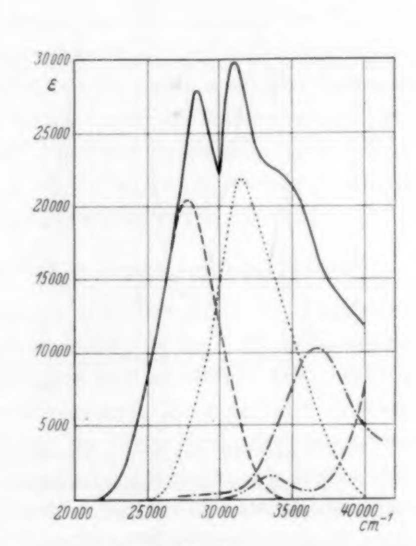


Abb. 11.

——— Absorptionskurve *p*-Nitrocinnamalanilin.

— — — — — 1. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.

·········· 2. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.

—·—·—· Nitrotoluol exp.

——·——· Anilin exp.

Herabsetzung der Absorption bewirkt. Im *p*-Nitrobenzal-*p*-dimethyl-amino-anilin unterstützen sich die chromolatorischen Wirkungen der Variatoren, während die absorptionsschwächende Wirkung der *p'*-ständigen Gruppe kaum in Erscheinung tritt. Das erste Absorptionsgebiet ist um nahezu 10000 cm^{-1} nach Rot verschoben unter Ansteigen der Wertzahl von $56 \cdot 10^{-6}$ auf $90 \cdot 10^{-5}$. Bezüglich seines spektroskopischen Verhaltens zeigt dieser Körper also eine weitgehende Analogie zu den entsprechenden Substitutionsderivaten von Stilben, Azobenzol, Diphenylbutadien und Cinnamalanilin. Im Gegensatz hierzu verhält sich das *p*-Dimethylamino-*p'*-nitranilin ganz anders. Seine Absorption im Sichtbaren und langwelligen Ultraviolett dürfte hauptsächlich auf die chromophore Wirkung des Nitranilinkernes zurückzuführen sein. Die Absorption der chromophoren Azomethingruppe erscheint stark herabgedrückt bis auf ein Absorptionsgebiet mit der Wertzahl $15 \cdot 10^{-6}$ und dem Maximum bei 24000 cm^{-1} und ein Absorptionsgebiet mit der Wertzahl $30 \cdot 10^{-5}$ und einem Maximum bei 30000 cm^{-1} (Abb. 7, 8, 9).

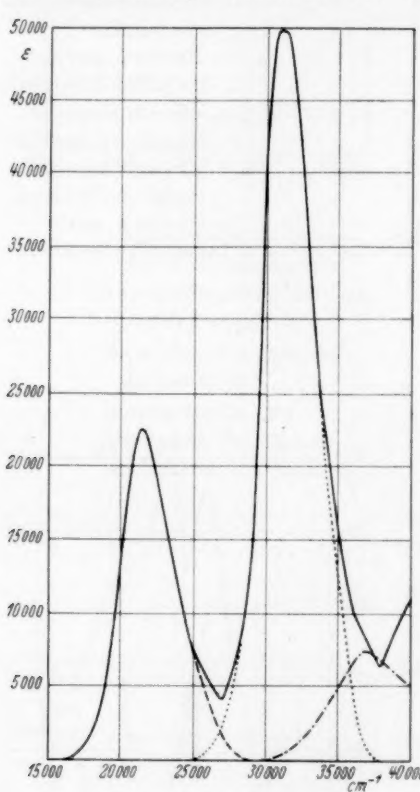


Abb. 12.

——— Absorptionskurve *p*-Nitrocinnamal-*p'*-dimethylaminoanilin.
– – – 1. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
······ 2. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
–·–·–·– Nitrobenzol exp.

Überraschend ist das Verhalten des Benzophenonanils und seines *p, p'*-Dinitroderivats. Das erste Absorptionsgebiet des Benzalanilins wird durch Einführung eines zweiten Phenylkernes am Methinkohlenstoffatom um 3000 cm^{-1} nach Rot verschoben und seine Wertzahl

von $56 \cdot 10^{-6}$ auf $8 \cdot 10^{-6}$ herabgesetzt. Die Einführung der beiden para-ständigen Nitrogruppen führt zu einer weiteren Rotverschiebung um 1600 cm^{-1} bei gleichbleibender Wertzahl, während der Übergang von Benzalanilin zu *p*-Nitrobenzalanilin mit einer Rotverschiebung des ersten Absorptionsgebietes der Azomethingruppe um 4500 cm^{-1} verbunden ist. Die beiden Nitrogruppen des Dinitrobenzophenonanils verhalten sich also nicht additiv hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Absorption der Azomethingruppe. (Auch die Rotverschiebung des zweiten Absorptionsgebietes beträgt nur etwa 2500 cm^{-1}.)

Die Untersuchungen an den Derivaten des Stilbens und Diphenylbutadiens hatten gezeigt, daß keine Anzeichen dafür vorhanden sind, daß der Chromophor Vinylen mit dem Chromophor Phenyl verschmilzt, daß jedoch die Divinylengruppe als ein Chromophor auftritt. Analog ist der Befund für die chromophoren Eigenschaften der Derivate des Benzalanilins und des Cinnamalanilins. Die Azomethingruppe ist ein Chromophor für sich mit Absorptionsgebieten, die von denen der Phenylkerne getrennt sind. Die Vinylazomethingruppe ist ein einheitlicher Chromophor, dessen Absorptionsgebiete sich nicht aufteilen lassen in einen Anteil der Vinylengruppe und einen Anteil der Azomethingruppe. Bezüglich der chromovariatorischen Wirkung para-ständiger Variatoren auf die Vinylazomethingruppe finden wir weitgehende Analogie zu der Wirkung auf die Divinylengruppe (Abb. 10, 11, 12).

Die elektrische Ladungsverteilung in Benzalanilinderivaten.

In der Erwartung, Aufschlüsse zu erhalten über die induktive Deformierbarkeit der Azomethingruppe haben wir die Dipolmomente der Substitutionsderivate des Benzalanilins ermittelt und in der üblichen, vektoranalytischen Weise diskutiert. Es zeigt sich jedoch, daß die elektrische Ladungsverteilung in Benzalanilinderivaten nur diskutiert werden kann unter Zuhilfenahme einer ganzen Reihe von Annahmen, denen nur eine beschränkte Sicherheit zukommt. Die Größe der Valenzwinkel sowie die Änderung der Bindungsmomente infolge induktiver Wirkung der Substituenten lassen sich nur abschätzen. Hinzukommt, daß die Dipolmomente einiger Derivate — infolge ihrer Schwerlöslichkeit in dipollosen Lösungsmitteln — nicht sehr genau bestimmt werden können. Die folgenden Ausführungen werden also unter Vorbehalt gegeben. Sie scheinen uns die der Wirklichkeit am nächsten kommende Deutung der experimentellen Befunde zu sein.

Das Dipolmoment des Benzalanilins ergibt sich zu 1·55 D, hat also den gleichen Wert wie Anilin und ist von dem Wert für Ammoniak (1·44 D) nur wenig verschieden. Das legt die Annahme nahe, daß die Valenzwinkel am Stickstoffatom des Benzalanilins denen am Stickstoffatom des Ammoniaks nahezu gleich sind. Legen wir unseren Betrachtungen das Modell des Ammoniakmoleküls nach Lueg und Hedfeld[1]) zugrunde, so ergibt sich der Winkel zwischen der Bindung des Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom des Benzolkernes und der Ebene der Doppelbindung in der Azomethingruppe zu 132°. Der Winkel zwischen der Bindung des Azomethinkohlenstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom des Kernes und der Ebene der Azomethindoppelbindung ist unter Zugrundelegen des Kohlenstofftetraeders gleich 125·5°. Die vektorielle Zerlegung des Dipolmomentes des Benzalanilins in die Bindungskomponenten ergibt nun für die Komponente in der $CH{=}N$-Bindung 2·1 D, in Richtung der $N{-}C_{\text{Kern}}$-Bindung 1·7 D, in beiden Fällen ist das Stickstoffatom der negative Pol.

Legt man der Berechnung der Dipolmomente der Derivate des Benzalaninilins die am Benzalanilin ermittelten Daten für Bindungsmomente und Valenzwinkel sowie die aus Messungen an Benzolderivaten gewonnenen Werte für die Gruppenmomente der Substituenten zugrunde, so erhält man als Ergebnis der vektoriellen Addition Werte, die mit den Messungsergebnissen nicht übereinstimmen. Besonders kraß ist der Unterschied für p-Dimethylamino-p'-nitranilin: $\mu_{\text{add.}} = 5·1\ D$, $\mu_{\text{exp.}} = 8·6\ D$. Zieht man nun unsere früheren, an Nitrobenzol- und Nitrostilbenderivaten gewonnenen Erkenntnisse hinzu, denen gemäß die Nitrogruppe in para-ständigen, deformierbaren Substituenten (z. B. Dimethylaminogruppe, Vinylengruppe) eine Verschiebung der elektrischen Ladungsverteilung hervorruft, so kommt man zu einer brauchbaren Deutung der Dipolinkremente bei den Benzalanilinderivaten. Für p-Nitrostilben wird $\Delta\mu = \mu_{\text{exp.}} - \mu_{\text{add.}} = 1\ D$, für p'-Nitro-p-dimethylaminostilben $\Delta\mu = \mu_{\text{exp.}} - \mu_{\text{add.}} = 2·5\ D$. Die Vinylengruppe erfährt also durch die induktive Wirkung der Substituenten eine Deformation, so daß sie polar wird, und zwar wird das Kohlenstoffatom am nitrierten Kern zum negativen, das Kohlenstoffatom am aminierten Kern zum positiven Pol des Dipols. Wendet man diese Erfahrung auf die Benzalanilinderivate an, so ist zu folgern, daß die Einführung einer Nitrogruppe in den Anilinkern das Moment der Azomethingruppe vergrößert, während sie von der para-Stellung

[1]) P. Lueg und K. Hedfeld, Z. Physik **45** (1932) 599.

des Toluolkernes aus den polaren Gegensatz innerhalb der Azomethingruppe verringert. Ferner dürfte die Nitrogruppe im Anilinkern das Bindungsmoment $=N-C_{\text{Kern}}$ verkleinern, während die Aminogruppe umgekehrt wirkt.

Am klarsten liegen die Verhältnisse beim *p*-Dimethylaminobenzal-*p'*-nitranilin. Gleichgültig, ob cis- oder trans-Form vorliegt und ob man die freie Drehbarkeit um einfache Bindungen berücksichtigt, das gefundene Moment ist größer als die Resultante aus den Gruppen- und Bindungsmomenten. Nimmt man hingegen eine zur Momentvergrößerung führende Deformation der Azomethingruppe hinzu, so erhält man eine überzeugende Deutung des hohen gefundenen Wertes. Das gleiche gilt für Benzal-*p*-nitranilin. Bei den anderen Derivaten des Benzalanilins, deren Dipolmoment wir bestimmt haben, sind die Verhältnisse komplizierter, jedoch sei bemerkt, daß alle Erfahrungen dafür sprechen, daß der induktive Einfluß der Substituenten auf die Polarität der Azomethingruppe sich so auswirkt, daß Nitrogruppe im Anilinkern und Dimethylaminogruppe im Toluolkern den elektrischen Gegensatz von Kohlenstoff und Stickstoffatom in der Azomethingruppe verstärken, während die umgekehrte Anordnung der Substituenten den Gegensatz verringert.

Auffallenderweise zeigt sich, daß die Rotverschiebung der Absorptionsgebiete der Azomethingruppe im *p*-Dimethylaminobenzal-*p'*-nitranilin bei gleichzeitiger bedeutender Herabsetzung der Wertzahl der Absorption geringer ist, trotzdem hier der polare Gegensatz innerhalb der Azomethingruppe verstärkt ist. Wir sehen hier sehr deutlich, daß eine elektrostatische Deutung der Verschiebungen der Absorptionsgebiete nicht zutreffend ist. Die Absorption besorgenden Elektronen in der weniger polaren Gruppe werden durch kleinere Quanten und häufiger angeregt als in der stärker polaren.

Reaktionen der Benzalanilinderivate mit Jodmethyl.

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Benzalanilinderivate mit Jodmethyl wurden Lösungen in 96%igem Alkohol benutzt. Diese waren nach dem Zusammengeben der Komponenten 0·1 mol. in bezug auf das Benzalanilinderivat, 0·3 mol. in bezug auf Jodmethyl. Nach dem Vermischen der Komponentenlösungen wurde die gesamte Lösungsmenge in gleiche Teile zu je 10 cm³ aufgeteilt, die in Glasgefäßen in den Thermostat gestellt wurden. In Zeitabständen, die der Geschwindigkeit des Reaktions-

ablaufs angepaßt waren, wurden die Proben mit $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung elektrometrisch titriert. Die Zunahme an Jodionengehalt der Versuchslösungen war ein Maß für den erfolgten Umsatz. Die Reaktionen erwiesen sich als durchweg bimolekular. Die Versuchstemperatur betrug immer 50° C. Zeit in Minuten.

Benzalanilin

wurde durch Kondensation von Benzaldehyd mit Anilin dargestellt. Umkristallisiert aus Alkohol. F.P. 49·5°.

t	x	k
5	0·006	0·025
10	0·012	0·028
15	0·019	0·03
20	0·029	0·035
25	0·031	0·03
30	0·036	0·03
40	0·043	0·03
125	0·06	0·03
	Mittelwert	0·03

Benzal-*p*-nitranilin

wurde durch Kondensation von Benzaldehyd mit *p*-Nitranilin bei 120° unter Zugabe von Salzsäure und Piperidin dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin hellgelbe Nadeln F.P. 115°.

t	x	k
120	0·005	0·001
270	0·015	0·0013
480	0·022	0·0011
1480	0·057	0·0013
1785	0·073	0·0016
	Mittelwert	0·0012

p-Nitrobenzalanilin

wurde dargestellt durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Anilin. Nach dem Umkristallisieren aus Äther bildet es gelbe Nadeln F.P. 93°.

t	x	k
10	0·006	0·012
20	0·012	0·012
30	0·018	0·012
40	0·024	0·015
50	0·030	0·015
60	0·035	0·015
70	0·039	0·014
	Mittelwert	0·014

Benzal-*p*-methoxyanilin

wurde durch Zugabe der äquivalenten Menge Benzaldehyd zu geschmolzenem *p*-Anisidin dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. F.P. 72°.

t	*x*	*k*
5	0·007	0·027
10	0·012	0·024
15	0·019	0·024
25	0·040	0·039
35	0·047	0·033
45	0·054	0·031
65	0·065	0·033
	Mittelwert	0·033

p-Methoxybenzalanilin.

In das auf 80° erhitzte Anilin wurde die entsprechende Menge Anisaldehyd eingetragen, das hellgelbe Reaktionsprodukt aus Alkohol rein dargestellt. F.P. 61°.

t	*x*	*k*
10	0·015	0·027
15	0·021	0·027
20	0·029	0·032
30	0·037	0·027
40	0·050	0·032
50	0·055	0·027
70	0·056	0·021
	Mittelwert	0·028

Cinnamalanilin,

durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Anilin in der Kälte entstanden, bildet nach dem Umkristallisieren aus Äther fast farblose Kristalle. F.P. 65°.

t	*x*	*k*
10	0·005	0·0088
20	0·010	0·0093
35	0·016	0·0093
60	0·023	0·0084
200	0·053	0·0070
	Mittelwert	0·0086

p-Nitrocinnamalanilin

wurde durch Kondensation von *p*-Nitrozimtaldehyd mit Anilin unter Kühlung gewonnen und aus Äther umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. F.P. 134°.

t	x	k
15	0·0065	0·008
40	0·017	0·009
80	0·030	0·008
110	0·042	0·009
170	0·052	0·008
250	0·063	0·008
	Mittelwert	0·008

Bestimmung der Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden in der von E. Hertel und H. Dumont (loc. cit.) angegebenen Apparatur bestimmt. Als Lösungsmittel diente sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Benzol. Die Auswertung erfolgte nach dem Verfahren von Hedestrand, die Messungen führte Herr Dr. Engelbert Liese aus. Als Wert für die Atompolarisation wurden 15% der Elektronenpolarisation in Ansatz gebracht. Von allen Körpern wurden mehrere Meßreihen angesetzt.

Benzalanilin MG 181.

3 Meßreihen.

n	d	ε
0·00160	0·8737	2·289
0·00176	0·8738	2·290
0·00259	0·8740	2·293
0·00320	0·8744	2·296
0·00320	0·8746	2·298
0·00519	0·8748	2·304
0·00641	0·8761	2·310

$P = P_E + P_A = 65$; $\mu = 1·55 \pm 0·1$.

p-Nitro-benzalanilin MG 226.

2 Meßreihen.

n	d	ε
0·00026		2·289
0·00042		2·290
0·00052		2·295
0·00083		2·304
0·00104		2·309
0·00167	0·8750	2·326
0·00208	0·8752	2·336

$P = P_E + P_A = 72$; $\mu = 4·15 \pm 0·05$.

Benzal-*p*-nitranilin MG 226.

2 Meßreihen.

n	*d*	*ε*
0·00046	0·8740	2·297
0·00056	0·8741	2·301
0·00092	0·8743	2·316
0·0011	0·8745	2·324
0·00184	0·8750	2·349
0·00246	0·8750	2·373

$P = P_E + P_A = 72$; $\mu = 5{\cdot}00 \pm 0{\cdot}05$.

p-Dimethylamino-benzalanilin MG 224.

3 Meßreihen.

n	*d*	*ε*
0·0026	0·8748	2·336
0·0042	0·8758	2·369
0·0043	0·8758	2·370
0·0053	0·8765	2·398
0·0085	0·8780	2·458
0·0086	0·8780	2·459
0·0107	0·8789	2·508
0·0113	0·8793	2·517

$P = P_E + P_A = 80$; $\mu = 3{\cdot}6 \pm 0{\cdot}05$.

Benzal-*p*-dimethylamino-anilin MG 224.

3 Meßreihen.

n	*d*	*ε*
0·00064	0·8735	2·291
0·00094	0·8740	2·293
0·00098	0·8740	2·294
0·00128	0·8740	2·298
0·00189	0·8744	2·303
0·00196	0·8745	2·303
0·00392	0·8757	2·322

$P = P_E + P_A = 80$; $\mu = 2{\cdot}65 \pm 0{\cdot}1$.

p-Nitrobenzal-*p'*-dimethylamino-anilin MG 269.

2 Meßreihen.

n	*d*	*ε*
0·00025	0·8738	2·298
0·00039	0·8740	2·308
0·00041	0·8740	2·310
0·00050	0·8740	2·315
0·00078	0·8743	2·333
0·00082	0·8744	2·338
0·00100	0·8744	2·352
0·00104	0·8744	2·352

$P = P_E + P_A = 86$; $\mu = 6{\cdot}87 \pm 0{\cdot}05$.

p-Dimethylamino-benzal-*p'*-nitranilin MG 269.

1 Meßreihe.

n	d	ε
0·00024	0·8740	2·3053
0·00032	0·8741	2·3170
0·00043	0·8742	2·3286

$P = P_E + P_A = 86$; $\mu = 8{\cdot}6 \pm 0{\cdot}2$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln, der Justus Liebig-Gesellschaft für Verleihung eines Stipendiums an die eine von uns.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut
der Technischen Hochschule.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid.

Von

J. Wagner.

(Eingegangen am 12. 1. 41.)

Der Poliarsationszustand des Raman-Spektrums von $O:C:S$ und $Cl \cdot C:N$ spricht im ersten Falle für ein nicht linear, im zweiten für ein linear gebautes Molekül. Ein zweiter Hinweis auf die Struktur beider Moleküle wird aus der Linienaufspaltung infolge Anwesenheit von Isotopen abgeleitet, der zum gleichen Ergebnis führt.

Die Moleküle Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid werden im Sinne der Valenzlehre allgemein als linear gebaut angesehen. So wurde z. B. den bisher durchgeführten Berechnungen der Kernabstände in OCS[1]) und $Cl \cdot CN$[2]) aus Röntgen- und Elektronenbeugungsversuchen stets ein lineares Molekül zugrunde gelegt. Es soll hier untersucht werden, welche Aussage über den Molekülbau sich aus dem Raman-Spektrum ergibt. Über die dazu nötigen Polarisationsmessungen, die Darstellung der Substanz und die Aufnahmedaten wird im Anhang berichtet. Für OCS wird außerdem zur Diskussion noch das Ultrarotspektrum herangezogen.

Kohlenoxysulfid $O:C:S$.

In Tabelle 1 wurden alle bisher erhaltenen Raman- und Ultrarot-Spektren des Kohlenoxysulfids zusammengefaßt. In der zweiten Spalte stehen die Messungen von Dadieu und Kohlrausch[3]), in der dritten und vierten eigene mit normaler und großer Dispersion, und in der fünften Spalte sind die Depolarisationsfaktoren angegeben. Die Ultrarotmessungen der sechsten bzw. siebenten Spalte werden von Bailey und Cassie[4]) bzw. Bartunek und Barker[5]) durchgeführt.

---

[1]) L. Vegard, Z. Kristallogr. **77** (1931) 411. R. W. Dornte, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4126. H. Boersch, S.-B. Akad. Wiss. Wien (B) **144** (1935) 1.
[2]) I. Y. Beach u. A. Turkevich, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 299. [3]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **33** (1932) 165. [4]) C. R. Bailey und A. B. D. Cassie, Nature **128** (1931) 637. Proc. Roy. Soc. London **135** (1932) 375.
[5]) P. F. Bartunek und E. F. Barker, Physic. Rev. **48** (1935) 516.

Tabelle 1. Schwingungsspektrum von Kohlenoxysulfid *OCS*.

	Raman-Spektren				Ultrarot		Zuordnung
	D.K.	Normale Dispersion	Große Dispersion	ϱ	B.C.	B.B.	
1	—	236 (1/2 sb) (*e*)	—	—	—	—	—
2	524 (0) (*e*)	516 (4 d) (*e*)	519 (2 b) (*k, f, e*)	0·63	527 (4)	522 *QQQ*	$\omega_2 = 519$ (*dp*, ⊥)
3	—	581 (00) (*e*)	591 (00) (*e*)	—	—	—	—
4	678 (00) (*e*)	699 (00) (*e*)	712 (00) (*e*)	—	—	—	$2\omega_2 - 2\omega_1 = 673$ (?)
5	859 (6) (*f, e*)	855 (19) (*g, f, e*)	854 (3) (*k, i, e*)	0·10	858 (15)	859 *PR*	$\omega_1 = 863$ (*p*, ‖)
6			862 (15) (*k, i, g, f,* ± *e*)				
7	1041 (1/2 b) (*e*)	1038 (4) (*e*)	1042 (3 ↓) (*k, i, f, e*)	0·16	1051 (12)	1047 *PR*	$2\omega_2 = 1038$ (*p*, ‖)
8	—	1100 (0) (*e*)	1108 (0) (*k, e*)	—	—	—	—
9	1383 (0 b) (*e*)	—	1382 (00) (*k, e*)	—	—	—	$\omega_1 + \omega_2 = 1381$ (*dp*, ⊥)
10	—	—	—	—	—	1530 *Q*	$\omega_3 - \omega_2 = 1529$ (*dp*, ⊥)
11	—	—	—	—	—	1559 *Q*	$3\omega_2 = 1559$ (*dp*, ⊥)
12	—	—	—	—	1718 (2)	1710 *PR*	$2\omega_1 = 1710$ (*p*, ‖)
13	—	—	—	—	1898 (3)	1892 *PR*	$2\omega_2 + \omega_1 = 1892$ (*p*, ‖)
14	2055 (0 b) (*e*)	[2039 (4 d) (*e, Hg*)]	2050 (2 sb) (*k, e*)	0·78	2079 (28)	2051 *PR*	$\omega_3 = 2051$ (*p*, ‖)
15	—	—	2114 (00) (*e*)	—	—	—	—
16	2233 (0 b) (*e*)	—	—	—	—	—	$2\omega_1 + \omega_2 = 2227$ (*dp*, ⊥)
17	—	—	—	—	—	2575 *Q*?	$\omega_2 + \omega_3 = 2575$ (*dp*, ⊥)
18	—	—	—	—	2904 (4)	2919 *PR*	$\omega_1 + \omega_3 = 2919$ (*p*, ‖)
19	—	—	—	—	3095 (3)	3096 *PR*	$2\omega_2 + \omega_3 = 3094$ (*p*, ‖)
20	—	—	—	—	3742 (2)	3739 ?	$2\omega_1 + \omega_3 = 3779$ (*p*, ‖)
21	—	—	—	—	4081 (1)	4101 *PR*	$2\omega_3 = 4101$ (*p*, ‖)

Die unter Zuordnung angegebene Erwartung (p, dp, $\parallel$, $\perp$) sollte für ein **lineares** Molekül beobachtet werden.

Der beobachtete Polarisationszustand spricht nicht für ein lineares unsymmetrisches Molekül, für welches die Deformationsschwingung ω_2 (Linie Nr. 2) den Wert $\varrho = 0{\cdot}86$ besitzen müßte. Das Verhalten des gesamten Polarisationszustandes zeigt vielmehr Ähnlichkeit mit dem der gewinkelten Äthylderivate[1]). Ebenso wie in diesen Fällen ist auch in $O{:}C{:}S$ die Linie ω_3 breit und verwaschen, während sie z. B. im linearen unsymmetrischen $O{:}N{:}N$ scharf ist und den niedrigen Depolarisationsfaktor $\varrho = 0{\cdot}22$ aufweist.

Ein weiterer Hinweis dafür, daß $O{:}C{:}S$ nicht linear ist, ergibt sich noch aus der in Tabelle 1 unter Nr. 5 angeführten Frequenz 854, die gegen die Grundschwingung ω_1 (Nr. 6) einen Abstand von 8 cm^{-1} hat. Man wird diesen Trabanten wohl kaum anders deuten können als zu $O{:}C{:}S^{34}$ gehörend. Mit den für ein gewinkeltes, unsymmetrisches, dreiatomiges Valenzkraftmodell gültigen Formeln[2]) kann die Änderung der Grundfrequenzen berechnet werden, die eintritt, wenn man das Atom S^{32} durch das Isotop S^{34} ersetzt. Dabei ergeben sich bei Variation des Valenzwinkels α folgende Frequenzen, wenn ω_2, ω_1, ω_3 für $\alpha = 180°$ und $m_3 = 32$ die vorgegebenen Werte 520, 860, 2050 haben:

		$\alpha = 180°$	175°	170°	160°
ω_2	$m_3 = 32$	520·0	517·5	510·3	486·1
	$m_3 = 34$	519·2	516·5	509·0	483·7
	$\Delta\omega_2$	0·8	1·0	1·3	2·4
ω_1	$m_3 = 32$	860·0	864·0	876·0	918·7
	$m_3 = 34$	848·7	853·1	865·3	908·8
	$\Delta\omega_1$	11·3	10·9	10·7	9·9
	$\Delta\omega_1/\omega_1$	1·31%	1·26%	1·22%	1·08%
ω_3	$m_3 = 32$	2050	2049	2046	2031
	$m_3 = 34$	2050	2047	2044	2030
	$\Delta\omega_3$	0	2	2	1

Die Frequenzänderung, die ω_2 und ω_3 erleiden, liegt für alle Valenzwinkelwerte innerhalb des Auflösungsvermögens unserer Apparatur, besonders deshalb, weil es sich hier um diffuse Linien handelt. Für

[1]) Vgl. J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69. [2]) K. W. F. Kohlrausch, S.R.E. Erg.-Bd. (Springer, Berlin 1938), S. 65. In Gleichung (4b) sind die Ausdrücke s_2/s_1 und s_1/s_2 miteinander zu vertauschen.

ein lineares Molekül wäre ein Abnahme der Frequenz ω_1 um 1·31% zu erwarten, während die beobachtete Abnahme 8/862 = 0·928% beträgt, was einem Modell mit einem durch Interpolation erhaltenen Valenzwinkel von ungefähr 152° entspricht.

Rein gefühlsmäßig wird gegen die Winkelung des $O:C:S$-Moleküls sicherlich ein gewisses Widerstreben vorhanden sein. Was die physikalischen Argumente anbelangt, so dürften die Röntgen- und Elektronenbeugungsversuche eine Abweichung von 28° von der gestreckten Form kaum mit Sicherheit ausschließen können. Ebenso ist auch die Folgerung von ZAHN und MILES[1]), daß wegen der Gleichheit der Differenz der Dipolmomente von Dianisyl-thioketon und Dianisyl-keton mit dem Dipolmoment von $O:C:S$ letzteres in linearer Form vorliegen müßte, kaum als schlüssiger Gegenbeweis anzusehen. Das Ultrarotspektrum dagegen scheint sich bezüglich des Auftretens und Fehlens von Q-Zweigen so zu verhalten, wie man es von einem linearen Molekül erwarten würde. Es sollten nämlich jene Absorptionsbanden, die zu den $\|$-Schwingungen ω_1 und ω_3 sowie zu deren Ober- und Kombinationstönen oder zu $2\omega_2$ sowie zu Kombinationen mit $2\omega_2$ gehören, nur P- und R-Zweige aufweisen. Dagegen sollten die $\perp$-Schwingung ω_2, Kombinationen mit ω_2 und der Oberton $3\omega_2$ auch einen Q-Zweig liefern. Daß die Forderungen für die $\|$-Schwingungen erfüllt sind, geht aus den in der Arbeit von BARTUNEK und BARKER[2]) wiedergegebenen Bandformen eindeutig hervor. Die ebenfalls graphisch wiedergegebene Bande Nr. 17 (2575) kann aber ebensogut auch als Doppelbande 2565 und 2575 mit fehlendem Q-Zweig aufgefaßt werden; von den andern $\perp$-Banden Nr. 10 (1530), Nr. 11 (1559) wird im Text nur angegeben, daß sie ähnlich wie Nr. 17 aussehen. Die zu ω_2 gehörige Bande Nr. 2 besitzt zweifellos einen P-, Q-, R- bzw. drei Q-Zweige. Bezüglich der Valenzschwingungen könnte hier allerdings die Frage gestellt werden, welche Abweichung von der linearen Form vorliegen müßte, um das Auftreten von Q-Zweigen hinreichender Intensität zu bewirken.

Cyanchlorid $Cl \cdot C \vdots N$.

Über das RAMAN-Spektrum von Cyanchlorid lagen bisher nur Beobachtungen von WEST und FARNSWORTH[3]) vor, deren Ergebnis

[1]) C. T. ZAHN und J. MILES, Physic. Rev. **32** (1926) 497. [2]) P. F. BARTUNEK und E. F. BARKER, Physic. Rev. **48** (1935) 516. [3]) W. WEST und M. FARNSWORTH, J. chem. Physics **1** (1933) 402.

in Spalte 2 der Tabelle 2 eingetragen ist. Die eigenen Aufnahmen in der dritten Spalte wurden mit großer Dispersion gewonnen.

Tabelle 2. RAMAN-Spektrum von Cyanchlorid $Cl \cdot C \vdots N$.

Nr.	W.F.	Große Dispersion	ϱ	Zuordnung
1	397 (3)	394 (5d) ($k, i, \pm f, \pm e$)	0·87	$\omega_2 =$ 396 (dp)
2	—	723 (3d) (k, e)	—	$\omega_1 =$ 730 (p)
3	729 (5)	730 (8) ($k, i, f, \pm e$)	0·20	
4	809 (0)	809 (2bd) (k, e)	P	$2\omega_2 =$ 792 (p)
5	—	2090 (2) (k, e)	—	$H \cdot C \vdots N$
6	—	2201 (4) (k)	—	—
7	2201 (10)	2206 (12 ↑) (k, i, g, f, e)	0·24	$\omega_3 =$ 2204 (p)

Für dieses Molekül stehen die Ergebnisse der Polarisationsmessungen im Einklang mit den für ein lineares Molekül zu stellenden Forderungen: Die tiefste, zur Deformationsschwingung ω_2 gehörige Frequenz wird depolarisiert, die beiden Valenzfrequenzen ω_1 und ω_3 werden polarisiert beobachtet. Der Oberton $2\omega_2$ liegt allerdings etwas zu hoch, doch könnte diese Frequenz möglicherweise durch Kopplung mit ω_1 eine Erhöhung erfahren haben. Die Linie Nr. 5 ist einer geringen Verunreinigung durch Cyanwasserstoffsäure zuzuschreiben. Für die Frequenz 2201 (Nr. 6), deren Wert unsicher ist, weil sie mit der benachbarten stärkeren Linie Nr. 7 zusammenfließt, kann vorläufig keine Deutung angegeben werden.

Ebenso wie in $O:C:S$ zeigt auch hier die Frequenz ω_1 einen Trabanten (Nr. 2), der wohl dem Molekül $Cl^{37} \cdot C \vdots N$ zuzuschreiben sein wird. Rechnet man nun für ein lineares Molekül die Frequenzabnahme, die bei Ersatz von Cl^{35} durch Cl^{37} zu erwarten ist, wenn für Cl^{35} die Frequenzwerte 394, 729, 2201 gelten, dann ergibt sich:

	ω_2	ω_1	ω_3
$Cl^{35} \cdot C \vdots N$	394·0	729·0	2201·0
$Cl^{37} \cdot C \vdots N$	393·6	720·7	2200·8
$\Delta\omega$	0·4	8·3	0·2

Eine so geringe Änderung wie die der Frequenzen ω_2 und ω_3 kann mit unserer Apparatur, wie schon früher erwähnt, nicht festgestellt werden; für ω_1 aber steht die beobachtete Frequenzabnahme $\Delta\omega = 7$ (genauer 7·3 cm^{-1}) in hinreichender Übereinstimmung mit der Erwartung, was als eine weitere Stütze für den linearen Bau des Moleküles gewertet werden kann.

Anhang.

1. Kohlenoxysulfid $O:C:S$. Darstellung aus Kaliumrhodanid und Schwefelsäure nach Vorschrift (vgl. Beilstein Bd. III, S. 131). Das Gas wurde in absolute alkoholische Kalilauge eingeleitet und das sich ausscheidende äthyl-thiokohlensaure Kalium zweimal aus absolutem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. [Fp: ~200° unter Zersetzung, Lit. Fp: 170° unter Zersetzung.] Aus dem so gereinigten Salz wurde mit verdünnter Salzsäure das $O:C:S$ wieder freigemacht, nach Trocknung in einer gekühlten Vorlage kondensiert und noch dreimal destilliert. $Kp._{760}$: ~ −45°; Lit. Kp.: −47°. Zuletzt wurde in das Raman-Rohr destilliert und dieses nach dem Durchleiten von Stickstoff abgeschmolzen.

Aufnahmen: Normale Dispersion: Nr. 3120 m. F., $t=12$, Nr. 3121 m. F., enger Spalt (0·04), $t=18$. Große Dispersion: Nr. 23, $t=24^1/_2$; Nr. 24, $t=48$; Nr. 25, $t=46^1/_2$, alle m. F.; Nr. 28 o. F., $t=21$. Die einzelnen Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3. Polarisationsverhältnisse in $S:C:O$.

$\Delta\nu$	Geschätzt		Mittel		Pl. 524; $t=48$		Pl. 525; $t=77$		Pl. 526; $t=53$	
	i_π	i_σ	$\bar{\varrho}$	J	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
e — 520 (4)	1	0	0·63	14	0·62	14	(0·89)	(14)	0·64	14
e — 860 (14)	12	1	0·10	120	0·09	116	(0·06)	(196)	0·10	124
e — 1040 (3)	3	0	0·16	11	0·20	10	0·12	11	0·15	10
e — 2050 (2b)*	2	$^1/_2$—1	0·78	12	0·80	12	0·77	12	0·78	12

Die infolge ungünstiger Verhältnisse (Kornhäufung u. dgl.) weniger verläßlichen Werte sind rund geklammert; an der mit * bezeichneten Frequenz erfolgte die zur Mittelbildung notwendige Angleichung der Intensität der verschieden lang exponierten Aufnahmen.

2. Cyanchlorid $ClCN$. Darstellung nach Hantzsch und Mai[1]). Das Produkt erstarrte bei −15° nur teilweise (Fp. des $ClCN$ −6°). Offenbar hatte sich nebenbei auch HCN gebildet, da das benötigte Chlor (aus verdünnter Salzsäure und $KMnO_4$ hergestellt und nicht gereinigt) noch HCl enthielt, welches mit KCN die Cyanwasserstoffsäure ergibt. Der bei −15° nicht erstarrende Anteil wurde abgegossen und der kristallisierte Teil weiter durch zweimalige Destillation gereinigt. $Kp._{760}$: 12·5° bis 13·0° (Lit. $Kp._{760}$: 12·66°; 15·5°). Die Substanz wurde zuletzt ins Raman-Rohr destilliert und dieses nach dem Durchleiten von Stickstoff abgeschmolzen. Eine geringe Verunreinigung mit HCN war spektral nachweisbar (siehe Text).

Aufnahmen: Große Dispersion. Nr. 48, m. F., $t=47$; Nr. 49, o. F., $t=30$; Nr. 57, m. F., $t=53$; Nr. 58, o. F., $t=37$. Die Polarisationsaufnahmen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

---

[1]) A. Hantzsch und L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895) 2471.

Tabelle 4. Polarisationsverhältnisse in $Cl \cdot C \vdots N$.

$\Delta\nu$	Geschätzt		Mittel		Pl. 547; $t = 60$		Pl. 546; $t = 48$		Pl. 555; $t = 60$	
	i_π	i_σ	$\bar{\varrho}$	$\bar{J}$	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
$e - 399$	2	1	0·87	28	0·92	34	0·89	22	0·80	29
$e - 728$*	8	0	0·20	33	0·18	33	0·20	33	0·21	33
$e - 808$	2	00	P	9	P	10	P	10	P	9
$e - 2212$	10	1—2	0·24	71	0·24	77	(0·24)	(65)	(0·14)	(74)

Herrn Dr. habil. L. KAHOVEC habe ich für die Darstellung und Reinigung der Substanzen, der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die materielle Unterstützung der Arbeit zu danken.

(221. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX: Chinuclidin.

Von

J. Wagner.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 41.)

Es werden die Raman-Spektren von Chinuclidin und Bicyclo-(1, 2, 2)-aza-1-heptan mitgeteilt. Weiter werden Frequenzformeln für das Valenzkraftmodell des Bicyclooctan (2, 2, 2) abgeleitet und versucht, damit die Frequenzen des Chinuclidins zu berechnen. Eine befriedigende Frequenzbeschreibung konnte nicht erhalten werden.

Herr V. Prelog (Agram) hatte vor längerer Zeit die Liebenswürdigkeit, unserem Institut einige Gramm zweier in stereochemischer Hinsicht interessanter Substanzen[1]) zur Raman-Spektroskopierung zu überlassen. Es handelt sich um Chinuclidin (I) und Bicyclo-(1, 2, 2)-aza-1-heptan (II). Ersteres ist ein ungespanntes, letzteres ein gespanntes bicyclisches Amin. Die beiden hochschmelzenden Substanzen

I

$$N\begin{cases} CH_2-H_2C \\ CH_2-H_2C \\ CH_2-H_2C \end{cases}CH$$

II

$$N\begin{cases} CH_2-H_2C \\ CH_2 \\ CH_2-H_2C \end{cases}CH$$

(I: 276°, II: 285°, vgl. Prelog, loc. cit.) wurden in unseren Festkörperapparaturen F_1 (Aufstrahlung, *Hge*-Erregung) und F_2 (Durchstrahlung, *Hgk*-Erregung) mehrfach aufgenommen; die zweitgenannte ohne Vorbehandlung, Chinuclidin jedoch vor und nach zweimaliger Sublimation im Wasservakuum. Beide Körper streuen schlecht, so daß trotz langer Expositionszeiten keine vollständigen Spektren erzielt werden konnten. Die niederen Frequenzen bis etwa 500 cm^{-1} sind verdeckt.

I. Pl. F_1 389, $t=69$; F_1 444, $t=32$; F_1 445, $t=61^1/_2$; F_2 126, $t=49^1/_2$; F_2 179, $t=32$; *Sp* s., *Ugd* m.; $n=33$.

$\Delta\nu=510$ ($^1/_2$) (*k*); 780 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 805 (3) (*k*, *f*, *e*); 872 (0) (*e*); 971 (2, dopp.?) (*k*, *e*); 1009 (1) (*k*, *e*); 1055 (2) (*k*, *e*); 1114 (1) (*k*, *e*); 1200

[1]) Vgl. V. Prelog, E. Cerkovnikov und G. Ustricev, Liebigs Ann. Chem. **535** (1938) 37.

(0) (*k*, *e*); 1268 (0) (*k*, *e*); 1318 (0) (*k*, *e*); 1348 (0) (*e*); 1445 (3) (*k*, *e*); 2542 (00) (*k*); 2638 (00) (*k*); 2683 (00) (*k*); 2866 (10) (*k*, *i*, *e*); 2940 (14 b) (*k*, *i*, *e*).

II. Pl. F_1 388, $t = 55$; F_1 390, $t = 104$; F_2 125, $t = 24$; F_2 126, $t = 53^1/_2$, *Sp* s., *Ugd* m.; $n = 23$.

$\Delta\nu = 878$ (4) (*k*, *g*, *f*, *e*); 920 (2) (*k*, *e*); 955 (3) (*k*, *e*); 1002 (0) (*k*, *e*); 1057 (0) (*e*); 1093 ($^1/_2$) (*e*); 1269 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1453 (2 b) (*k*, *e*); 2640 (00) (*k*); 2875 (4 b) (*k*, *i*); 2939 (6 b) (*k*); 2965 (6 b) (*k*, *i*, *e*).

Diskussion der Ergebnisse.

Zuerst sei der einfachere Fall der sehr ähnlichen hochsymmetrischen Systeme Bicyclooctan (2, 2, 2) (vgl. III) und Triäthylendiamin [Bicyclo-(2, 2, 2)-diaza-1, 4-octan] (vgl. IV) besprochen, deren Darstellung allerdings bisher noch nicht gelungen ist. Beiden kommt bei spannungsfreiem räumlichem Aufbau die Symmetrie D_{3h} zu.

III

H_2C-CH_2
$HC \quad H_2C-CH_2 \quad CH$
H_2C-CH_2

IV

H_2C-CH_2
$N \quad H_2C-CH_2 \quad N$
H_2C-CH_2

Symmetrietabelle.

Typ	Symmetrieeigenschaften						Abzählung der Schwingungen			
	C_3^z	σ_x	σ_z	C_y	Auswahl		Kette	CH_2	CH	Θ
A_1'	*s*	*s*	*s*	*s*	*p*	*ia*	$\omega_1 \; \omega_2 \; \omega_3$	$\gamma_1 \; \delta_1 \; \nu_1$	ν	—
A_1''	*s*	*as*	*as*	*s*	*v*	*ia*	ω_4	$\gamma_2' \; \delta_2' \; \nu_2'$	—	—
A_2'	*s*	*as*	*s*	*as*	*v*	*ia*	—	$\gamma_2 \; \delta_2 \; \nu_2$	—	R_z
A_2''	*s*	*s*	*as*	*as*	*v*	M_z	$\omega_5 \; \omega_6$	$\gamma_1' \; \delta_1' \; \nu_1'$	ν'	T_z
E'	*e*	*e*	*s*	*e*	*dp*	$M_\perp$	$\omega_7 \; \omega_8 \; \omega_9$	$2\gamma \; 2\delta \; 2\nu$	δ	$T_\perp$
E''	*e*	*e*	*as*	*e*	*dp*	*ia*	$\omega_{10} \; \omega_{11} \; \omega_{12}$	$2\gamma' \; 2\delta' \; 2\nu'$	δ'	$R_\perp$

In Tabelle 1 sind die Symmetrieeigenschaften der zu III bzw. IV gehörigen Schwingungsformen angegeben, wobei im Falle IV die zur Methingruppe *CH* gehörigen Frequenzen (vorletzte Spalte) wegzulassen sind. Danach wären also für das RAMAN-Spektrum des Kohlenwasserstoffes III im Frequenzbereich um 2900 cm^{-1} zwei polarisierte und 4 depolariserte Linien, im Frequenzbereich unter 1500 cm^{-1} 5 polarisierte und 16 depolarisierte Linien zu erwarten. Dabei finden die δ- und ν-Schwingungen der CH_2-Gruppe in der Ebene dieser

Gruppe, die γ-Schwingungen senkrecht zu ihr statt. In der letzten Spalte sind die „Nullschwingungen“ angegeben.

Man kann noch einen Schritt weitergehen und eine wenigstens ungefähre Erwartung über die Höhe der Frequenzen aussprechen, indem man die Kettenfrequenzen aus den Formeln für ein einfaches Valenzkraftsystem berechnet und auf die γ- und δ-Frequenzen aus anderen Erfahrungen schließt. So ordneten kürzlich KOHLRAUSCH und WITTEK[1]), gestützt auf die Analyse der Methylenderivate[2]), die CH_2-Frequenzen im Cyclohexan in folgender Weise zu:

$\delta_2'(CH)$ oder $\gamma_2'(CH) = 1028$; $\delta_2(CH) = 1156$; $\delta_1(CH) = 1344$; $\gamma_1(CH) = 1425$; $\delta_1'(CH) = 1443$.

Was die Kettenfrequenzen anbelangt, so erhält man sie aus den folgenden für die vorliegenden Zwecke abgeleiteten Frequenzformeln:

$$\begin{aligned}
m_2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) &= f(1 + 2a\cos^2\alpha) + 2f' + D(1 + 2a\sin^2\alpha).\\
m_2^2(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) &= fD(1 + 2a) + 2f'f(\sin^2\alpha + 2a\cos^2\alpha)\\
&\quad + 2f'D(\cos^2\alpha + 2a\sin^2\alpha).\\
m_1 m_2^2(n_1^2 n_2^2 n_3^2) &= 6ff'D.\\
n_4^2 &= 0\ ^{3)}.\\
m_2(n_5^2 + n_6^2) &= f(1 + 2a\cos^2\alpha) + d'[1 + 4(1 + \cos\alpha) + 2a\sin^2\alpha]\\
&\quad + d_2(1 + 2a\sin^2\alpha).\\
m_2^2(n_5^2 n_6^2) &= (1 + 2a)[fd'(1 + 2\cos\alpha)^2 + fd_2 + 4dd'\sin^2\alpha].\\
m_2(n_7^2 + n_8^2 + n_9^2) &= f(1 + a\sin^2\alpha) + 2f' + d'(1 + a\cos^2\alpha)\\
&\quad + d_1(1 + \cos^2\alpha + a\sin^4\alpha).\\
m_2^2(n_7^2 n_8^2 + n_8^2 n_9^2 + n_9^2 n_7^2) &= (1 + a)[2ff'\sin^2\alpha + fd' + 2f'd'\cos^2\alpha]\\
&\quad + fd_1(1 + \cos^2\alpha + 2a\sin^2\alpha) + 2f'd_1(1 + \cos^4\alpha\\
&\quad + a\sin^4\alpha) + d'd_1[1 + a(1 + \cos^2\alpha)].\\
m_2^3(n_7^2 n_8^2 n_9^2) &= (1 + 2a)[2ff'd_1\sin^2\alpha + fd'd_1 + 2f'd'd_1\cos^2\alpha].\\
m_2(n_{10}^2 + n_{11}^2 + n_{12}^2) &= f(1 + a\sin^2\alpha) + d'[1 + 4(1 + \cos\alpha) + a\cos^2\alpha]\\
&\quad + d_1(1 + \cos^2\alpha + a\sin^4\alpha).\\
m_2^2(n_{10}^2 n_{11}^2 + n_{11}^2 n_{12}^2 + n_{12}^2 n_{10}^2) &= fd'[(1 + 2\cos\alpha)^2 + a(1 + 4\sin^2\alpha)] + fd_1[1 + \cos^2\alpha\\
&\quad + 2a\sin^2\alpha] + d'd_1\{1 + 4(1 + \cos\alpha\\
&\quad + \sin^2\alpha\cos^2\alpha) + 2a[1 + (\cos\alpha + \sin^2\alpha)^2]\}.\\
m_2^3(n_{10}^2 n_{11}^2 n_{12}^2) &= fd'd_1[(1 + 2\cos\alpha)^2 + 2a(1 + 2\sin^2\alpha)].
\end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen $a = \frac{3m_2}{2m_1}$; $D = \frac{12\cos^2\alpha}{1 + 3\cos^2\alpha}d + d'$; $d_1 = \frac{3}{1 + 3\cos^2\alpha}d$; $d_2 = \frac{12\cos^2\alpha}{1 + 3\cos^2\alpha}d$. Die Bedeutung von f, f', d, d', m_1, m_2 ist aus Abb. 1

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 182. [2]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69. [3]) Die Frequenz der „Antirotation“ wird Null, weil in dem verwendeten einfachen System keine Kräfte vorgesehen sind, die unendlich kleine Verdrehungen der beiden Systemhälften gegeneinander behindern.

zu entnehmen, in der die eine Hälfte des zu σ_z symmetrischen Systems dargestellt ist. Zur Vereinfachung der Rechnung wurden die Entfernungen $s = m_1 m_2$ und $s' = m_2 m_2$ einander gleichgesetzt.

Für den Kohlenwasserstoff III erhält man mit $f = f' = 3{\cdot}6 \cdot 10^5$ Dyn/cm, $d = d' = 0{\cdot}1 \cdot f$, $180 - \alpha$ = Tetraederwinkel, also $\cos\alpha = 1/3$, $m_1 = 13\,(CH)$, $m_2 = 14\,(CH_2)$ die folgende Frequenzverteilung.

$\omega_1 = 686$, $\omega_2 = 449$, $\omega_3 = 1068$, $\omega_4 = 0$, $\omega_5 = 740$, $\omega_6 = 784$, $\omega_7 = 407$, $\omega_8 = 870$, $\omega_9 = 1145$, $\omega_{10} = 275$, $\omega_{11} = 479$, $\omega_{12} = 1133$.

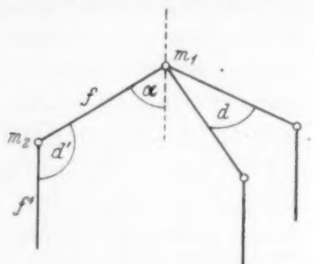


Abb. 1. Die im Valenzkraftsystem auftretenden Modellkonstanten.

Geht man nun zum Amin I über, dem wegen Fehlens der Symmetrieebene σ_z nur mehr die Symmetrie C_{3v} zukommt, dann werden die Schwingungstypen A_1' und A_2'', A_1'' und A_2', E' und E'' bezüglich ihrer Symmetrieeigenschaften ununterscheidbar, und man erhält — mit nur mehr einer CH-Gruppe — die folgende Symmetrieaufteilung der Schwingungsformen:

	Kette	CH_2	CH	0
A_1, p M_z	: $\omega_1\ \omega_2\ \omega_3\ \omega_5\ \omega_6$;	$2\gamma_1\ \ 2\delta_1\ \ 2\nu_1$;	ν ;	T_z
A_2, v ia	: ω_4 ;	$2\gamma_2\ \ 2\delta_2\ \ 2\nu_2$;	— ;	R_z
E, dp $M_\perp$	: $\omega_7\ \omega_8\ \omega_9\ \omega_{10}\ \omega_{11}\ \omega_{12}$;	$4\gamma\ \ 4\delta\ \ 4\nu$;	δ ;	$T_\perp\ R_\perp$

Nun wird die modellmäßige Berechnung der Kettenfrequenzen, die in Gleichungen vom 5. und 6. Grad auftreten, weitaus zu mühsam. Man kann aber versuchen, ob sich nicht die für die Systeme III und IV abgeleiteten Frequenzformeln auch für I deshalb anwenden lassen, weil der Ersatz einer CH-Gruppe durch das N-Atom keine wesentliche Systemänderung darstellt. In der Hoffnung, daß dies zutreffe, wurde ja die Rechnung für die Modelle III bzw. IV durchgeführt. Diese Hoffnung erfüllte sich aber nicht, wie Abb. 2 zeigt, in der die

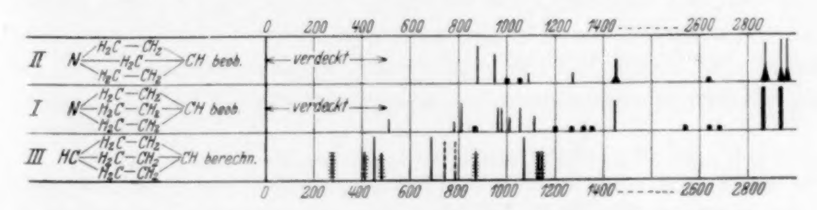


Abb. 2. Raman-Spektren für I und II, Erwartungsspektrum für III.

berechneten Frequenzen von III den an I beobachteten gegenübergestellt sind.

Offenbar bewirkt die Einführung des N-Atoms bzw. dreier CN-Bindungen eine merklich geänderte Frequenzverteilung. In der Tat führen Näherungsrechnungen, die an $HC(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_3$ durchgeführt wurden[1]), zu dem Ergebnis, daß $f(C \cdot C) \sim 3{\cdot}14$, $f(C \cdot N) \sim 3{\cdot}80$, $d(C \cdot C \cdot C) \sim 0{\cdot}45$, $d(CNC) \sim 0{\cdot}41$, daß also $d/f(C \cdot C \cdot C) \sim 0{\cdot}28$, $d/f(CNC) \sim 0{\cdot}22$ ist. Die beiden Molekülhälften im Spektrum I werden also eine nicht unwesentliche Verschiedenheit ihres Kraftfeldes aufweisen, deren Wirkung sich durch ein für beide Hälften gleiches Kraftfeld anscheinend nicht beschreiben läßt.

Ich habe Herrn Dr. Ing. VLADO PRELOG (Agram) für die Überlassung der beiden Substanzen I und II, Herrn Dr. habil. L. KAHOVEC für ihre weitere Reinigung, der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die materielle Unterstützung der Institutsarbeiten zu danken.

---

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 569. Mh. Chem. **68** (1936) 349.

(222. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

Die Umwandlungen von $H_2Se - HDSe - D_2Se$-Mischkristallen.

Von

A. Kruis.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 1. 41.)

Die calorimetrische Untersuchung von Mischkristallen des ternären Systems H_2Se, $HDSe$ und D_2Se ergibt: 1. Die Verschiebung der Umwandlungs- und Schmelztemperaturen beim Übergang von H_2Se zu D_2Se ist dem D-Gehalt des Mischkristalles proportional. Sie hängt nicht meßbar von der Verteilung der D-Atome auf die einzelnen Molekülsorten ab. 2. Die Umwandlungs- und Schmelzpunktschärfe ist bei den Mischungen annähernd dieselbe wie bei den reinen Komponenten H_2Se und D_2Se. Aus diesem Verhalten der Mischungen lassen sich die Umwandlungstemperaturen für reines $HDSe$ interpolieren. Es werden folgende Werte gefunden:

$HDSe$	Umwandlung	III → II	$87{\cdot}0°$ abs.	Umwandlungsenergie
	Umwandlung	II → I	$173{\cdot}3_5°$ abs.	$274{\cdot}_5$ cal/Mol
	Schmelzpunkt	I → fl.	$206{\cdot}8_0°$ abs.	$598{\cdot}_4$ cal/Mol

Bei der Herstellung von Selenwasserstoff aus einem teilweise schweren Wasser mit Al_2Se_3 wurde eine beträchtliche Anreicherung des schweren Wasserstoffes im Aluminiumhydroxyd gefunden.

1. Aufgabenstellung.

Die vorliegende Arbeit soll einen experimentellen Beitrag zum Problem der Umwandlungen kondensierter Gase beisteuern. Wir stellten früher für Molekülgitter die Faustregel auf, daß die Umwandlungstemperaturen beim Ersatz des Wasserstoffes durch Deuterium um mehrere Grade erhöht werden, daß dagegen die Schmelzpunkte in geringerem Maße absinken. Diese Regel wurde aus dem thermischen Verhalten der Verbindungen H_2S, D_2S, H_2Se und D_2Se hergeleitet[1]). Sie wurde inzwischen auch an den Halogenwasserstoffen bestätigt gefunden[2]). Auch bei den Methanen CH_4 und CD_4 trifft sie zu, wenn man die obere der beiden Umwandlungen des CD_4 bei $27{\cdot}10°$ abs. der einzigen Umwandlung des CH_4 bei $20{\cdot}42°$ abs. zuordnet. Diese Zuordnung regten calorimetrische Messungen an

---

[1]) A. Kruis und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 156. Wegen des Verhaltens salzartiger Verbindungen vergleiche man K. Clusius, A. Kruis und W. Schanzer, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 24. [2]) G. Wolf, Diss. München 1940.

CH_4-CD_4-Mischungen an[1]). Ebenso sprachen eigene Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop dafür[2]). Sie zeigten nämlich, daß sich die genannten Umwandlungen kristalloptisch gleich verhalten, daß dagegen die tiefere Umwandlung des CD_4 bei $22{\cdot}2_5°$ abs., die mit einer typischen Umkristallisation verbunden ist, beim CH_4 kein Analogon hat. Zu demselben Schluß führten ferner calorimetrische Messungen an CH_4 bei hohen Drucken. Bei Drucken über 800 kg/cm² werden an CH_4 zwei Umwandlungen beobachtet[3]). Hier bildet also CH_4 wie CD_4 drei feste Phasen. Bei normalem Druck dagegen ist die Tieftemperaturphase III, wie eine Entropiebetrachtung lehrt, nicht mehr existenzfähig[4]).

Von partiell-deuterierten Hydriden sind bis heute nur die Methane CH_3D und CD_2H_2 untersucht[5]). Sie verhalten sich wie CD_4, besitzen also wie dieses zwei Umwandlungen, deren Lage sich symbat mit dem D-Gehalt verschiebt. Nach der früheren kinetischen Vorstellung vom Mechanismus der Umwandlungen, bei der man dem Trägheitsmoment der Moleküle eine besondere Bedeutung zuschrieb, überraschte dieser Befund. Hätte man doch für solche Mischmoleküle mit verschiedenen Trägheitsmomenten ein komplizierteres Verhalten erwartet. Offenbar sind die Trägheitsachsen der Moleküle für die Zahl der Umwandlungen nicht ausschlaggebend. So erschien die Frage interessant, ob sich andere Mischmoleküle ebenfalls ähnlich wie die Reinmoleküle verhalten. Von theoretisch-mathematischer Seite aus kommt man heute zwar zu einem besseren Verständnis des Umwandlungsmechanismus, jedoch ist man noch weit davon entfernt, etwa Zahl und Lage der Umwandlungen einer Verbindung voraussagen zu können[6]).

Nun scheint aber zunächst die Untersuchung von Mischmolekülen mit nicht rein homöopolarer Wasserstoffbindung, wie z. B. bei *HDS* und *HDSe* insofern auf Schwierigkeiten zu stoßen, als eine Reindarstellung mit den üblichen Hilfsmitteln infolge von Austauschreaktionen kaum möglich sein dürfte. Man könnte höchstens an eine Ab-

[1]) E. Bartholomé, G. Drikos und A. Eucken, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 371. [2]) Siehe A. Kruis, Z. Elektrochem. **45** (1939) 146, sowie K. Clusius und L. Popp, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 63. [3]) O. N. Trapeznikowa und G. A. Miljutin, Nature **144** (1939) 632. [4]) A. Frank und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 291. [5]) K. Clusius und L. Popp, loc. cit. sowie unveröffentlichte Messungen von J. Freeman. [6]) K. Schäfer, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 127.

trennung der gewünschten Moleküle nach dem CLUSIUSschen Trennrohrverfahren denken. Eine nähere Überlegung zeigt aber, daß auch ohne Reindarstellung dieser Verbindungen sich eine Kenntnis ihrer Umwandlungen ermöglichen lassen muß, wenn man Mischungen mit verschiedener Konzentration an Mischmolekülen untersucht. Einen gewissen Gehalt an Mischmolekülen kann man dabei über ein Austauschgleichgewicht, wie z. B. $H_2Se + D_2Se \rightleftarrows 2HDSe$, sich bilden lassen. Allerdings wird man dann über eine durch den Wert der Gleichgewichtskonstanten gegebene Konzentration nicht hinauskommen. Wird der denkbar einfachste Fall verwirklicht, daß das Verhalten der Umwandlungen von Gemischen nur vom D-Gehalt abhängt, dagegen von der Verteilung der D-Atome auf die Molekülsorten unabhängig ist, so kann man die thermischen Daten der interessierenden Moleküle durch Interpolation gewinnen. Wir haben zu diesem Zweck Messungen der spezifischen Wärme an Mischungen von Selen-Wasserstoffen angestellt. Dabei konnten wir uns wegen des einfachen Verhaltens der Mischkristalle mit drei Mischungen begnügen.

2. Darstellung der Mischungen.

Als Ausgangsmaterial dienten für zwei Mischungen die reinen Gase H_2Se und D_2Se, mit denen die früheren C_p-Messungen durchgeführt wurden. Sicherheitshalber haben wir sie vor dem Vermischen in einer der im hiesigen Institut üblichen Rektifikationskolonnen nochmals gereinigt[1]). Die aufgegebene Menge bestimmten wir in der üblichen Weise durch eine Druckmessung bei konstantem Volumen. Eine dritte Mischung sollte einen bestimmten $HDSe$-Gehalt besitzen. Dies hätten wir durch Zugabe von Wasser zu unserem Gasgemisch erreichen können, denn über die wässerige Lösung stellt sich das Austauschgleichgewicht zweifellos rasch ein. Wir schlugen aber diesen Weg nicht ein, sondern stellten die dritte Mischung aus Al_2Se_3 mit einem $49{\cdot}4_4$%igen schweren Wasser her. Zur Umsetzung gelangten 8·086 g des Wassers mit einem etwa vierfachen Überschuß an Al_2Se_3. Der zum reinen Gas führende Arbeitsgang wurde schon früher beschrieben[2]). Eine letzte Reinigung des Selenwasserstoffes in einer Rektifikationskolonne unterblieb, damit keine Verschiebung der isotopen Zusammensetzung eintreten konnte, wenn sie sich nicht schon bei der Umsetzung des Wassers mit dem Selenid eingeschaltet hatte.

---

[1]) Herrn A. FRANK danke ich für die Mithilfe bei der Rektifikation der Gase.

[2]) A. KRUIS und K. CLUSIUS, loc. cit.

Nach der Auswertung der C_p-Messungen zeigte es sich auch, daß die Umwandlungstemperaturen vollständig herausfielen, wenn man den D-Gehalt des Selenwasserstoffes gleich dem des Ausgangswassers ansetzte. Diese Diskrepanz konnte nur in einer beträchtlichen Anreicherung des Deuteriums im Aluminiumhydroxyd ihre Ursache haben. Nach der Lage der Umwandlungspunkte durfte das Gas nur etwa 34%ig sein.

Es mußte also der D-Gehalt des Gases bestimmt werden. Hiefür kamen z. B. folgende Analysenwege in Betracht. Man bestimmt entweder die Dichte des Gases mittels einer Gaswaage, oder man verbrennt den Selenwasserstoff vollständig zu Wasser und ermittelt dann dessen Dichte. Wegen der Gefahr einer Verschmutzung der Waage durch das zersetzliche Gas wurde der zweite Weg eingeschlagen.

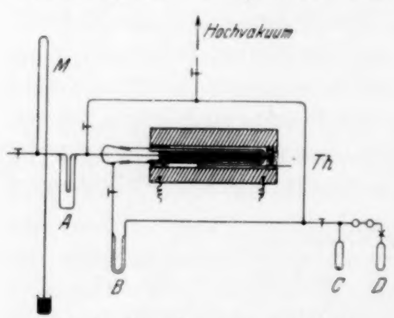


Abb. 1. Anordnung zur Analyse des Selenwasserstoffes.

Die dabei verwendete Anordnung ist aus Abb. 1 zu ersehen. Der in Falle A einkondensierte Selenwasserstoff wurde mit einem CO_2-Methylalkoholbad auf $-80°$ gehalten, so daß er sich mit einem Dampfdruck von rund 110 mm mit dem auf 250° bis 300° geheizten Kupferoxyd umsetzen konnte. Hatte sich jeweils eine größere Menge an Wasser gebildet, so wurde durch vorübergehendes Kühlen mit flüssiger Luft alles Wasser nach A zurückkondensiert. Am Manometer M ließ sich der Verbrauch an Selenwasserstoff verfolgen. Schließlich verblieben etwa 4 mm eines in flüssigem Stickstoff unkondensierbaren Gases. Dieses bestand vermutlich aus Wasserstoff, der sich durch Zersetzung des Selenwasserstoffes gebildet hatte, und aus Gasresten, die aus dem Kupferoxyd frei wurden. Die Menge war aber zu gering, um irgendwie Einfluß auf das Analysenergebnis zu haben. Das entstandene Wasser wurde noch einige Male zwischen den Fallen A und B hin- und herdestilliert. Die letzte Reinigung geschah durch Destillation von Ampulle C, in der sich einige Milligramm wasserfreien Natriumcarbonats befanden, nach Ampulle D. Tüpfelproben auf selenige Säure und Selenwasserstoff verliefen negativ. Ebenso war das Wasser vollkommen geruchlos.

Die Dichtebestimmung mit einem 1-cm^3-Pyknometer ergab einen D-Gehalt von $34{\cdot}4_5$%, der so ausgezeichnet mit der Erwartung

übereinstimmte, daß wir zum Studium der Umwandlungen auf die Herstellung weiterer Mischungen verzichten konnten. Für den Selenwasserstoff können wir demnach folgende Zusammensetzung annehmen: ~ 42 Mol-% $HDSe$ und ~ je 29% D_2Se und H_2Se, wenn wir 3 als Wert für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HDO$ oder $H_2Se + D_2Se \rightleftarrows 2HDSe$ setzen[1]).

Die Umsetzung des Wassers mit Al_2Se_3 ist von besonderem Interesse, da sie ein Beispiel einer „chemischen" Trennung der Wasserstoffisotope darstellt. Nimmt man an, daß bei der Bildung des Selenwasserstoffes keine Nebenreaktionen erfolgen, so berechnet sich der Trennfaktor dieser Reaktion zu 1·85. Als Trennfaktor sei dabei der Verteilungsquotient $\frac{(V_H^D)_{Al\text{-Hydroxyd}}}{(V_H^D)_{\text{Wasser}}}$ verstanden. Eine ähnliche Verschiebung der Isotopenzusammensetzung wurde unlängst bei der Acetylenbildung aus Calciumcarbid und teilweise schwerem Wasser beobachtet[2]). Auch hier geht der leichte Wasserstoff bevorzugt in die Gasphase, während der schwere Wasserstoff sich im entstehenden Calciumhydroxyd anreichert. Aus den Angaben der Autoren ergeben sich für den Trennfaktor $\frac{(V_H^D)_{Ca\text{-Hydroxyd}}}{(V_H^D)_{\text{Wasser}}}$ Werte zwischen 1·06 und 1·13 mit einem wahrscheinlichen Maximum bei einer D_2O-Konzentration des aufgegebenen Wassers von rund 50%. Damit verglichen erscheint der Wert des Trennfaktors für die Selenwasserstoffbildung ungewöhnlich hoch, selbst wenn wir für unser umgesetztes 49%iges Wasser einen maximalen Trennfaktor annehmen müssen. Wir möchten daher ausdrücklich den Wert 1·85 als vorläufig betrachten und werden gegebenenfalls bei einer später möglichen Nachprüfung darauf zurückkommen.

[1]) Für das Austauschgleichgewicht des Wassers findet man in der Literatur als Wert der Gleichgewichtskonstanten 3·3 angegeben (A. Farkas, Light and heavy Hydrogen, Cambridge 1935, S. 181). Für die Selenwasserstoffe fehlen vorläufig zu einer Berechnung die nötigen Daten. Bei den homologen Schwefelwasserstoffen soll die Gleichgewichtskonstante den Wert 5 haben [T. Jones und A. Sherman, J. chem. Physics **5** (1937) 375, vgl. jedoch dazu die Kritik dieser Berechnungen von K. Clusius, D. Grafe und A. Kruis, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 1]. Demzufolge könnte der $HDSe$-Gehalt unserer Mischung noch etwas höher sein.

[2]) L. H. Reyerson, O. Johnson und C. Bemmels, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1594.

3. Die Molwärme der Mischungen.

Zur Messung diente dasselbe Vakuumcalorimeter, mit dem schon früher die reinen Komponenten untersucht wurden. Auf eine Messung der Umwandlungs- und Schmelzwärmen wurde verzichtet. Das *Pt*-Draht-Thermometer war inzwischen mit einem Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer und dem Krypton-Schmelzpunkt nachgeeicht worden. Zur weiteren Kontrolle wurden nach der Untersuchung der Mischungen nochmals die Umwandlungs- und Schmelztemperaturen der reinen Komponenten gemessen. Die Abweichungen von den früher ermittelten Temperaturen lagen durchweg innerhalb der Fehlergrenze von 0·05°. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 1 mitgeteilt. Mischung 1 hielten wir vor der zweiten Vermessung mittels eines Propanbades längere Zeit flüssig, damit Unterschiede in der Zusammensetzung und Durchmischung zum Vorschein kämen. Es zeigte sich jedoch innerhalb der Meßfehler keine Abweichung von Meßreihe I. Ob sich allerdings das Austauschgleichgewicht eingestellt hat, läßt sich noch nicht angeben.

Die Meßergebnisse lassen sich am besten an Hand der Abb. 2 und 3 überblicken. Man ersieht aus Abb. 2, daß alle Mischkristalle wie die reinen Komponenten zwei Umwandlungen aufweisen. Die Molwärmen verhalten sich in Temperaturgebieten, die genügend weit weg von den Umwandlungen liegen, annähernd additiv. Der Kurvenverlauf ist bei den verschiedenen *D*-Konzentrationen vollkommen analog, so ist die Breite der Umwandlung III → II auch annähernd die gleiche[1]). Das Maximum der Molwärme liegt dabei unsymmetrisch mehr auf der Seite der tieferen Temperatur.

Die Schärfe der Umwandlung II → I ist bei den Mischungen praktisch dieselbe, was Tabelle 2 aufzeigen soll. Unter Schärfe einer Phasenumwandlung wollen wir dabei mit K. Clusius den Quotienten $S = T_u / \Delta T$ verstehen, wobei ΔT das Temperaturintervall bedeuten soll, innerhalb dessen sich die Umwandlung vollzieht. Wir müssen hierzu die beobachteten Intervalle auf 0 und 100% umgewandelter Phase extrapolieren. Dies läßt sich aber nicht willkürfrei durchführen, so daß die Zahlen nur ein rohes Bild von der tatsächlichen Umwandlungsschärfe geben können.

Die Schmelzschärfe der Mischungen ist außerhalb der Fehlergrenze kaum geringer als die der Komponenten. Demnach kann die Schmelzlinse des ternären Systems $H_2Se - HDSe - D_2Se$ nur wenige

[1]) Erwartungsgemäß sollte die integrale Umwandlungswärme vom H_2Se zum D_2Se zunehmen.

Hundertstel Grad breit sein. Beim System H_2O-D_2O wurde dieselbe Größenordnung, nämlich 0·02° gefunden[1]). Weitere Untersuchungen über den Einfluß der $H-D$-Isotopie auf die Schmelzschärfe liegen noch nicht vor. Doch kann man schon schließen, daß die Schmelzlinsen der $H-D$-Systeme allgemein sehr schmal sein müssen und

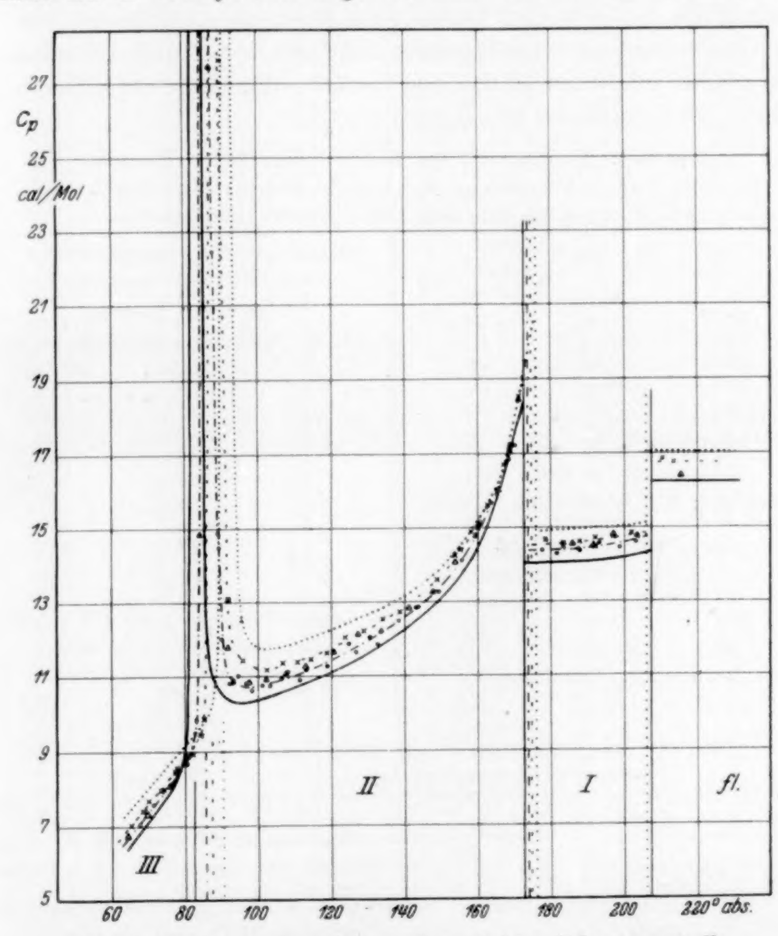


Abb. 2. Molwärme der reinen und gemischten Selenwasserstoffe.
——— H_2Se. —·—·— 32·82% D_2Se (○ Meßreihe I, • Meßreihe II).
△ 34·44% D_2Se. – – – – 53·68% D_2Se (× Meßreihe III, ¤ Meßreihe IV).
······ 99·6% D_2Se.

[1]) A. EUCKEN und K. SCHÄFER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (Fachgruppe III) 1 (1935) 109.

daß dann der Einfluß der Isotopie der anderen Elemente auf die Schmelzschärfe noch geringer sein muß und sich daher der calorimetrischen Beobachtung meist entziehen wird. Wir möchten deshalb die an H_2Se und D_2Se festgestellte Schmelzunschärfe nicht wie früher auf die Selenisotopie, sondern auf minimale Verunreinigungen zurückführen. Zu diesem Schluß kommt auch K. CLUSIUS auf Grund exakter Bestimmungen der Schmelzschärfe mit Hilfe von Tripelpunktsdruckmessungen[1]). Letztere Methode ist zweifellos der Messung der Schmelzschärfe im Calorimeter überlegen[2]).

Tabelle 1. Molwärmen der Selenwasserstoff-Gemische.
Mischung 1 durch Vermischung der Gase hergestellt: 32·82 Mol-% D_2Se.
II Michung 3·5 Tage lang flüssig bei 230° abs. gehalten.

Meßreihe	T_m abs.	C_p	Meßreihe	T_m abs.	C_p
I	$67\cdot6_4$	$7\cdot03_0$	II	$124\cdot8_1$	$11\cdot8_9$
I	$72\cdot3_6$	$7\cdot57_7$	I	$126\cdot7_4$	$(11\cdot6_6)$
I	$76\cdot9_0$	$8\cdot15_4$	II	$130\cdot5_4$	$12\cdot0_7$
I	$80\cdot1_3$	$8\cdot69_4$	I	$132\cdot6_0$	$(11\cdot8_7)$
II	$82\cdot6_9$	$9\cdot51_2$	I	$138\cdot4_4$	$12\cdot5_2$
I	$83\cdot1_9$	$9\cdot85_1$	II	$143\cdot1_7$	$12\cdot8_7$
Umwandlungsgebiet: 83° bis 88°			I	$143\cdot8_8$	$12\cdot8_8$
C_p-Maximum bei $85\cdot6_4$° abs.			I	$149\cdot4_8$	$13\cdot3_0$
Meßreihe I: $85\cdot6_5$°; Meßreihe II: $85\cdot6_4$°			I	$155\cdot7_7$	$14\cdot1_5$
I	$88\cdot9_8$	$14\cdot9_2$	I	$160\cdot4_3$	$15\cdot1_0$
II	$89\cdot3_2$	$14\cdot5_3$	I	$165\cdot3_4$	$15\cdot9_2$
I	$89\cdot9_9$	$12\cdot0_3$	I	$168\cdot6_8$	$16\cdot8_8$
I	$92\cdot0_9$	$10\cdot8_4$	I	$170\cdot3_3$	$17\cdot2_5$
II	$93\cdot1_5$	$10\cdot8_5$	I	$172\cdot4_2$	$19\cdot0_6$
I	$93\cdot2_2$	$10\cdot9_3$	Umwandlungspunkt bei $173\cdot7_4$° abs.		
I	$94\cdot3_8$	$11\cdot0_4$	Meßreihe I: $173\cdot7_7$° abs.		
I	$96\cdot6_5$	$10\cdot8_4$	Meßreihe II: $173\cdot7_1$° abs.		
II	$98\cdot1_8$	$10\cdot6_5$	I	$177\cdot6_0$	$14\cdot4_2$
I	$101\cdot0_7$	$10\cdot7_9$	II	$182\cdot8_8$	$14\cdot3_3$
II	$103\cdot2_2$	$10\cdot7_6$	II	$188\cdot0_7$	$14\cdot4_0$
I	$106\cdot4_0$	$10\cdot9_6$	II	$193\cdot1_9$	$14\cdot6_1$
II	$108\cdot3_0$	$11\cdot1_4$	II	$198\cdot9_3$	$14\cdot4_8$
I	$111\cdot4_3$	$10\cdot9_1$	II	$203\cdot5_4$	$14\cdot6_4$
II	$113\cdot1_2$	$11\cdot2_1$	Meßreihe 2: Schmelzpunkt $207\cdot0_1$°		
II	$118\cdot8_9$	$11\cdot2_9$	Molzahl von Reihe I und II = $0\cdot1394_9$		

[1]) Die Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden. [2]) Wenn auch die in Tabelle 2 angegebene Umwandlungs- und Schmelzschärfe nicht als genau angesehen werden darf, so gewinnt man doch den Eindruck, daß der Betrag von S bei der 34·5% igen Mischung und selbst bei H_2Se sowie D_2Se kleiner ist wie bei den beiden anderen Gemischen, die aus den sorgfältiger gereinigten Gasen hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 2). Dies spricht auch für die obige Vermutung von Verunreinigungen. Mit der geringeren Reinheit der 34·5% igen Mischung mag auch der Umstand zusammenhängen, daß die zugehörigen Umwandlungspunkte rund 0·05° tiefer liegen als man nach der Lage der übrigen Punkte erwarten würde (vgl. Abb. 3).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Mischung 2: D_2Se wurde auf Mischung 1 aufkondensiert und 4 Tage flüssig gehalten. $53{\cdot}68$ Mol-% D_2Se. IV, verdampfte Mischung nochmals einkondensiert.

Meßreihe	T_m abs.	C_p
III	$65{\cdot}3_8$	$7{\cdot}03_0$
IV	$68{\cdot}6_0$	$7{\cdot}40_8$
III	$69{\cdot}9_5$	$7{\cdot}58_4$
IV	$73{\cdot}5_7$	$7{\cdot}96_1$
III	$74{\cdot}1_5$	$7{\cdot}97_6$
IV	$77{\cdot}3_8$	$8{\cdot}44_8$
III	$77{\cdot}8_4$	$8{\cdot}57_4$
IV	$80{\cdot}8_5$	$8{\cdot}89_7$
III	$82{\cdot}2_1$	$8{\cdot}93_3$
IV	$84{\cdot}5_2$	$9{\cdot}45_0$
III	$85{\cdot}1_4$	$9{\cdot}85_5$
Umwandlungsgebiet: $85{\cdot}0°$ bis $89°$ abs.		
C_p-Maximum bei $87{\cdot}3_0°$ abs.		
Meßreihe III: $87{\cdot}3_0°$		
Meßreihe IV: $87{\cdot}3_1°$		
III	$89{\cdot}2_6$	$27{\cdot}6_3$
IV	$89{\cdot}3_7$	$26{\cdot}1_3$
IV	$91{\cdot}5_8$	$13{\cdot}1_1$
III	$91{\cdot}8_6$	$13{\cdot}0_8$
III	$95{\cdot}7_4$	$11{\cdot}4_5$
III	$102{\cdot}3_8$	$11{\cdot}1_9$
III	$106{\cdot}5_0$	$11{\cdot}3_7$
III	$110{\cdot}6_6$	$11{\cdot}3_9$
III	$114{\cdot}5_1$	$11{\cdot}4_7$
III	$118{\cdot}8_4$	$11{\cdot}6_3$
III	$123{\cdot}7_5$	$12{\cdot}0_6$
III	$128{\cdot}9_5$	$12{\cdot}2_4$
III	$133{\cdot}9_6$	$12{\cdot}5_5$
III	$138{\cdot}7_2$	$12{\cdot}7_4$
III	$143{\cdot}8_2$	$(13{\cdot}7_6)$
III	$148{\cdot}7_5$	$13{\cdot}6_1$

Meßreihe	T_m abs.	C_p
IV	$150{\cdot}2_3$	$13{\cdot}7_2$
III	$153{\cdot}7_9$	$14{\cdot}2_6$
IV	$155{\cdot}3_8$	$14{\cdot}4_5$
III	$158{\cdot}2_9$	$14{\cdot}8_9$
IV	$160{\cdot}1_8$	$15{\cdot}0_4$
III	$162{\cdot}5_7$	$15{\cdot}6_1$
IV	$164{\cdot}6_9$	$15{\cdot}6_9$
III	$167{\cdot}1_5$	$16{\cdot}7_1$
IV	$168{\cdot}9_8$	$17{\cdot}1_2$
III	$171{\cdot}1_2$	$18{\cdot}5_4$
Umwandlungspunkt bei $174{\cdot}4_9°$ abs.		
Meßreihe III: $174{\cdot}4$ ° abs.		
Meßreihe IV: $174{\cdot}5_2°$ abs.		
IV	$178{\cdot}8_0$	$14{\cdot}7_1$
IV	$183{\cdot}0_2$	$14{\cdot}6_0$
III	$183{\cdot}4_0$	$14{\cdot}4_8$
III	$187{\cdot}5_8$	$14{\cdot}6_2$
IV	$187{\cdot}6_9$	$14{\cdot}4_4$
IV	$192{\cdot}0_0$	$14{\cdot}5_1$
III	$192{\cdot}5_2$	$14{\cdot}7_4$
IV	$196{\cdot}5_3$	$14{\cdot}4_4$
III	$197{\cdot}0_4$	$14{\cdot}7_6$
IV	$200{\cdot}6_8$	$14{\cdot}5_4$
III	$202{\cdot}0_7$	$14{\cdot}8_8$
Schmelzpunkt: $206{\cdot}7_7°$ abs.		
Meßreihe III: $206{\cdot}7_3°$ abs.		
Meßreihe IV: $206{\cdot}8_2°$ abs.		
IV	$210{\cdot}0_4$	$16{\cdot}8_6$
IV	$213{\cdot}5_4$	$16{\cdot}7_6$
Molzahl: Reihe III = $0{\cdot}2023_1$		
Reihe IV = $0{\cdot}2013_3$		

Mischung 3: aus Al_2Se_3 und $49{\cdot}4$%igem Wasser hergestellt. $34{\cdot}4_5$ Mol-% Deuterium. Gleich nach der Reindarstellung gemessen.

T_m abs.	C_p
$64{\cdot}2_9$	$6{\cdot}74_8$
$69{\cdot}7_2$	$7{\cdot}30_4$
$75{\cdot}8_2$	$8{\cdot}05_5$
$80{\cdot}0_9$	$8{\cdot}68_5$
$83{\cdot}9_9$	$14{\cdot}8_6$
Umwandlungsgebiet: $84°$ bis $86°$ abs.	
C_p-Maximum $85{\cdot}7°$ abs.	
$86{\cdot}3_6$	$27{\cdot}4_6$
$91{\cdot}5_7$	$11{\cdot}7_8$
$97{\cdot}3_6$	$10{\cdot}8_5$
$102{\cdot}1_5$	$10{\cdot}9_3$
$107{\cdot}3_7$	$11{\cdot}0_7$
$112{\cdot}9_4$	$11{\cdot}2_7$
$120{\cdot}4_5$	$11{\cdot}6_6$
$127{\cdot}1_3$	$12{\cdot}1_4$
$133{\cdot}5_4$	$12{\cdot}2_1$
$141{\cdot}0_1$	$12{\cdot}8_5$
$147{\cdot}6_6$	$13{\cdot}2_7$
$153{\cdot}7_1$	$14{\cdot}0_8$
$159{\cdot}5_4$	$14{\cdot}7_8$
$165{\cdot}4_7$	$16{\cdot}0_1$
$170{\cdot}8_6$	$18{\cdot}4_6$
Umwandlungspunkt bei $173{\cdot}7_5°$ abs.	
$185{\cdot}8_5$	$14{\cdot}5_7$
$191{\cdot}4_6$	$14{\cdot}5_1$
$196{\cdot}9_5$	$14{\cdot}8_2$
$203{\cdot}4_0$	$14{\cdot}7_8$
Schmelzpunkt bei $206{\cdot}9_5°$ abs.	
$215{\cdot}3_9$	$16{\cdot}4_0$
Einkondensierte Molmenge = $0{\cdot}1480_8$	

Tabelle 2. Umwandlungs- und Schmelzschärfe.
Umwandlung II → I.

H_2Se[1]		32·8 % D_2Se Meßreihe I		34·5 % D_2Se	
% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T
9·0	172·53$_0$	15·7	173·77$_0$	56·9	173·75$_0$
37·8	172·54$_3$	40·9	173·77$_0$	75·2	173·75$_0$
67·8	172·55$_2$	57·9	173·77$_0$		$\Delta T =$ 0·00$_0$°
	$\Delta T =$ 0·02$_2$°	75·1	173·78$_3$		$T_u =$ 173·7$_5$°
	$T_u =$ 172·5$_4$°	92·5	173·77$_9$		$S \sim$?
	$S \sim$ 5000		$\Delta T =$ 0·00$_9$°		
			$T_u =$ 173·7$_7$°		
			$S \sim$ 15000		

53·7 % D_2Se				99·6 %iges D_2Se[1]	
Meßreihe III		Meßreihe IV			
% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T
1·6	174·47$_0$	4·5	174·51$_9$	26·2	176·01$_6$
12·9	174·47$_0$	27·0	174·51$_9$	62·0	176·01$_7$
35·5	174·47$_0$	52·5	174·51$_9$	98·0	176·03$_1$
58·1	174·47$_2$	75·5	174·52$_4$		$\Delta T =$ 0·01$_5$°
74·7	174·47$_9$		$\Delta T =$ 0·00$_5$°		$T_u =$ 176·0$_2$°
	$\Delta T =$ 0·00$_9$°		$T_u =$ 174·5$_2$°		$S \sim$ 8000
	$T_u =$ 174·4$_7$°		$S \sim$ 21000		
	$S \sim$ 15000				

Schmelzpunkt.

	32·8 % D_2Se Meßreihe II	
H_2Se[2]	% geschmolzener Phase	T
$\Delta T =$ 0·01$_8$°	7·7	206·99$_0$
$T_e =$ 207·4$_3$°	19·0	207·00$_9$
$S \sim$ 8500	31·0	207·01$_2$
99·6 %iges D_2Se[2]	49·3	207·01$_7$
$\Delta T =$ 0·01$_6$°	64·7	207·02$_5$
$T_e =$ 206·2$_4$°	79·4	207·02$_5$
$S \sim$ 8500		$\Delta T =$ 0·03$_5$°
		$T_e =$ 207·0$_1$
		$S \sim$ 5000

[1]) Nach früheren Messungen von A. Kruis. [2]) Siehe A. Kruis und K. Clusius, loc. cit., S. 162.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

34·5% D_2Se		53·7% D_2Se Meßreihe III		53·7% D_2Se Meßreihe IV	
% geschmolzener Phase	T	% geschmolzener Phase	T	% geschmolzener Phase	T
16·9	$206{\cdot}94_0$	1·0	$206{\cdot}72_0$	4·4	$206{\cdot}81_5$
40·2	$206{\cdot}95_6$	13·2	$206{\cdot}73_0$	20·9	$206{\cdot}82_0$
65·5	$206{\cdot}97_1$	28·3	$206{\cdot}73_2$	52·5	$206{\cdot}81_7$
	$\Delta T = 0{\cdot}03_1{}^\circ$	43·7	$206{\cdot}73_2$	73·8	$206{\cdot}81_9$
	$T_e = 206{\cdot}9_5{}^\circ$	59·3	$206{\cdot}73_0$	89·8	$206{\cdot}82_0$
	$S \sim 3500$	74·8	$206{\cdot}73_2$		$\Delta T = 0{\cdot}00_5{}^\circ$
		85·3	$206{\cdot}74_5$		$T_e = 206{\cdot}8_2{}^\circ$
			$\Delta T = 0{\cdot}02_5{}^\circ$		$S \sim 35000$
			$T_e = 206{\cdot}7_3{}^\circ$		
			$S \sim 7000$		

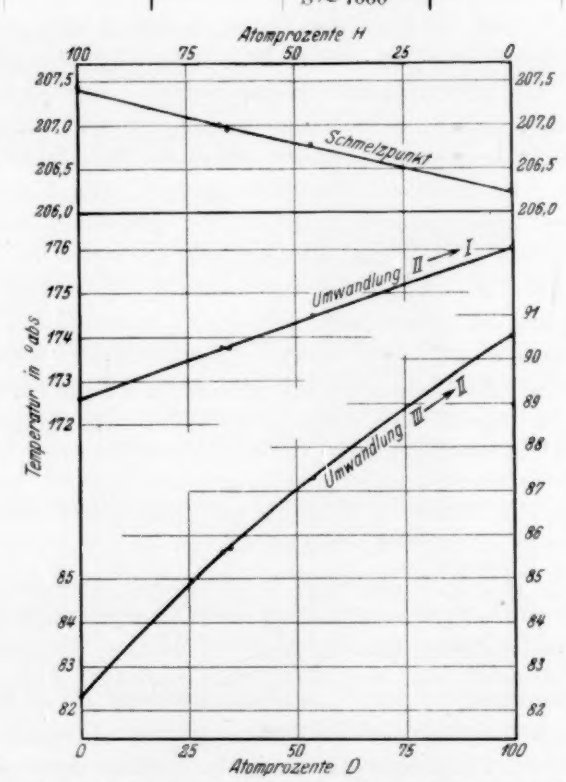


Abb. 3. Umwandlungstemperaturen der Selenwasserstoffmischkristalle in Abhängigkeit vom D-Gehalt.

Der Zusammenhang zwischen Lage der Umwandlungen und Schmelzpunkte mit dem D-Gehalt wird durch Abb. 3 besonders verdeutlicht. Man entnimmt daraus, daß die Umwandlungstemperaturen symbat mit dem D-Gehalt ansteigen, daß dagegen der Schmelzpunkt damit absinkt. Die Kurve für die Umwandlung III → II gibt die Lage der Temperaturen maximaler Molwärme wieder. Sie ist am stärksten durchgekrümmt. Doch beträgt ihre Durchbiegung maximal nur 0·6°. Die Durchkrümmung der Linie für die Umwandlung II → I ist dagegen nur gering. Die Abweichung der Schmelzpunkte von einer geraden Verbindung liegt schon innerhalb der Fehlergrenze, was der großgewählte Maßstab deutlich zeigt. Besonders hervorgehoben sei, daß Mischung 3, die ja auf andere Weise hergestellt wurde, sich nicht über die Größe der Meßfehler heraushebt[1]).

Bedenkt man, daß Mischung 3 mindestens 40% *HDSe* enthält, so ergibt sich, daß die Lage der Umwandlungs- und Schmelzpunkte nur vom D-Gehalt abhängt und nicht von der Verteilung des Deuteriums auf die verschiedenen Molekülsorten. Daraus muß man schließen, daß reines *HDSe* kein komplizierteres Umwandlungsspektrum aufweisen kann, sondern wie H_2Se bzw. D_2Se zwei Umwandlungen von gleichem Charakter besitzt. Die Umwandlungstemperaturen dürfen durch Interpolation gewonnen werden. Da ferner der Unterschied in den Energien und Entropien für den Übergang II → I und I → flüssig bei den reinen Komponenten H_2Se und D_2Se nur gering ist, scheint auch hiefür eine Interpolation berechtigt zu sein. Dasselbe gilt auch für die Tripelpunktsdrucke, da ja die Schmelzpunkte einen praktisch linearen Verlauf zeigen und verhältnismäßig hoch liegen. Wir finden so für reines *HDSe* folgende thermischen und calorischen Daten:

		Umwandlungstemperatur	Umwandlungsenergie
HDSe	III → II (C_p-Maximum)	87·0° abs.	
	II → I	$174{\cdot}3_5$° abs.	$274{\cdot}_5$ cal/Mol
	I → flüss.	$206{\cdot}8_0$° abs.	$598{\cdot}_4$ cal/Mol

Tripelpunktsdruck ~ $199{\cdot}_4$ mm.

Von einer Interpolation der Umwandlungsenergie III → II möchten wir absehen, weil sich hierbei Fehler über mehrere Prozente durchaus ergeben können. Auch eine graphische Integration der C_p-T-Kurven

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 328.

im Umwandlungsgebiet erscheint zu unsicher, da z. B. zwischen Meßreihe I und II eine mit dem Erwärmungsintervall zusammenhängende starke Streuung beobachtet wurde.

Verallgemeinern wir den Befund an den Selenwasserstoffen, so können wir analoge Verhältnisse immer dann erwarten, wenn die Hydride und vollsubstituierten Deuteride die gleiche Anzahl von Umwandlungen besitzen[1]). Diese Umwandlungen sind dann auch gleichartig. Das ist z. B. bei den Schwefelwasserstoffen der Fall. Die Kurven für die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom *D*-Gehalt werden mehr oder weniger durchgekrümmt sein. Doch wird die Abweichung von der strengen Proportionalität um so geringer sein, je höher die betreffenden Temperaturen liegen, je weniger sich also Nullpunktseffekte bemerkbar machen können. So ist für *HDS* dasselbe Umwandlungssystem wie für H_2S und D_2S anzunehmen, für das sich folgende Daten ermitteln lassen:

	Umwandlungstemperatur		Umwandlungsenergie
HDS	III → II	105·8° abs.	
	II → I	129·6° abs.	116·$_5$ cal/Mol
	I → flüss.	187·4$_0$° abs.	567 cal/Mol

Tripelpunktsdruck ~ 168·$_3$ mm.

Die Temperaturen sind allerdings um wenige Zehntel Grad unsicher, da man über die Durchkrümmung der *T*-Konzentrationskurven nichts vorhersagen kann.

Komplizierter werden die Verhältnisse sein, wenn Hydride und Deuteride eine verschiedene Anzahl von Umwandlungen aufweisen. Man kann dann von vornherein ein analoges Verhalten nur für die beiden Stoffen gemeinsame gleichartige Umwandlung erwarten, während eine andere Umwandlung von einer gewissen Konzentration ab ausbleiben muß. Hiefür sind die Methane ein schon untersuchtes Beispiel. Stellen wir also die Messungen an CH_4-CD_4-Gemischen von Eucken und Mitarbeitern den in unserem Institut an reinen Mischmolekülen gefundenen Werten gegenüber! Dazu diene Abb. 4. Die Umwandlung III → II bleibt bei Mischungen unterhalb 15% CD_4 aus. Zudem ist die Kurve stark durchgekrümmt. Die Umwandlung II → I

[1]) Ein Schluß auf das Verhalten höherer Homologer, wie z. B. vom Schwefel- und Selenwasserstoff auf den Tellurwasserstoff, erscheint dagegen unsicher. Ist es doch möglich, daß dieser infolge der „Weichheit" seines Moleküls ein komplizierteres Umwandlungsspektrum wie seine Homologen besitzt.

zeigt dasselbe Verhalten wie die beiden Umwandlungen der Selenwasserstoffe. Die Durchbiegung der Kurve beträgt kaum 0·2°. Ebenso lassen sich die Temperaturpunkte für die Umwandlung II → I bei reinem CH_3D, CH_2D_2 und CD_4 durch eine Gerade verbinden. Allerdings liegen die Mischungen durchweg beträchtlich tiefer als die reinen Stoffe. Bedenkt man aber, daß es sich um verschiedene Präparate handelt, die mit verschiedenen Thermometern gemessen wurden — bei CD_4 allein betragen die Differenzen schon bis 0·35° — so wird man zu dem Schluß geführt, daß die Abweichungen zumindest bei der oberen Umwandlung tatsächlich kleiner sind. Geringe Unterschiede könnten allerdings davon herrühren, daß in den Methanmischungen keine Mischmoleküle enthalten waren. Größere Unterschiede mögen selbst bei der oberen Umwandlung in dem Bereich 0 bis 30% infolge des anormalen Verhaltens des CH_4 erhalten bleiben.

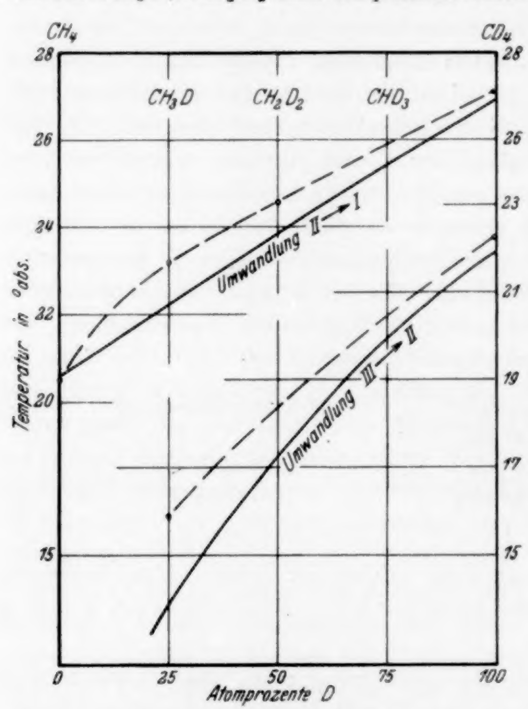


Abb. 4. Umwandlungstemperaturen der reinen Methane und der Methanmischkristalle in Abhängigkeit vom *D*-Gehalt.
——— CH_4—CD_4-Mischungen nach E. Bartholomé, G. Drikos und A. Eucken.
o Reine Stoffe nach Messungen von A. Frank und K. Weigand im hiesigen Institut[1]).

Abschließend kann man sagen, daß bei Kenntnis der Umwandlungen der Hydride und persubstituierten Deuteride das Umwandlungsspektrum der Mischmoleküle keine Besonderheiten bringen kann. So wird CD_3H zwei Umwandlungen bei $20·4_5$° und $25·9_0$° abs. be-

[1]) Die Umwandlungstemperatur III → II liegt bei CH_2D_2 zur Zeit noch nicht genau fest.

sitzen. Der tiefere Grund für das beobachtete Verhalten liegt darin, daß bei Umwandlungen dieser Art das einzelne Molekül mit seinen Eigenschaften, wie z. B. seinen Trägheitsmomenten, nur von untergeordneter Bedeutung ist. Für den Umwandlungsprozeß sind vielmehr größere Molekülbereiche maßgebend. In diesen Bereichen kommt es nur auf den mittleren *D*-Gehalt und damit letzten Endes auf die Dichte an, mit der das innere Potential symbat ansteigt, ähnlich wie mit Erhöhung des äußeren Druckes. Dabei ist es offenbar gleichgültig, ob das Deuterium statistisch verteilt oder in bestimmten Molekülen mit bestimmter Lage im Gitter eingebaut ist. Zu diesem Schluß führten schon die genannten Messungen von EUCKEN und Mitarbeitern an den Methanmischungen sowie Untersuchungen im hiesigen Institut[1]). Es dürfte besonders interessant sein, inwieweit das thermische Verhalten des Gitters auf Unterschiede in der Verteilung der *D*-Atome überhaupt noch ansprechen kann. Eine Nachprüfung einiger Methanmischungen wäre von diesem Gesichtspunkt aus wünschenswert.

Herrn Professor Dr. K. CLUSIUS danke ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

---

[1]) K. CLUSIUS, L. POPP und A. FRANK, Physica IV, **10** (1937) 1105 sowie K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. Elektrochem. **44** (1938) 674.

München, Physikalisch-chemisches Institut an der Universität
(im Wehrmachtsurlaub).

Autorenregister von Band 48.

Sachregister zu Band 43–48.

Jahreszahlen:

1939: Band 43 bis Band 45, Heft 1 und 2. 1940: Band 45, Heft 3—6 bis Band 48, Heft 1 und 2. 1941: Band 48 Heft 3—6.

Autorenregister zu Band 43—48.

Jahreszahlen.

1939: Band 43 bis Band 45 Heft 1—2. 1940: Band 45 Heft 3—6 bis Band 48 Heft 1—2. 1941: Band 48 Heft 3—6.